

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**Інженерно-фізичний факультет**  
**Кафедра фізики металів**

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»  
В.о. завідувача кафедри  
\_\_\_\_\_ Є.В. Іващенко  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**зі спеціальності 132 Матеріалознавство**

**на тему: «Термічна стабільність NiSi у плівках Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>ep</sub>/Si(001) при відпалах»**

Виконав:

студент II курсу, групи ФМ-81мп

Яцун Віталій Ігорович \_\_\_\_\_

Керівник:

Професор каф. ФМ, д.т.н.,

Макогон Ю.М. \_\_\_\_\_

Консультант з розроблення стартап-проекту:

Доцент, к.е.н.

Петренко К.В. \_\_\_\_\_

Консультант з охорони праці та безпеки в

надзвичайних ситуаціях:

Професор, д.т.н.

Левченко О.Г. \_\_\_\_\_

Консультант з нормоконтролю:

Асистент

Шаповалова Н.А. \_\_\_\_\_

Рецензент:

к.т.н.

Аршук М.В. \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2019 року

**Національний технічний університет України**  
**«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**  
**Інженерно-фізичний факультет**  
**Кафедра фізики металів**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 132 Матеріалознавство («Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Є.В. Іващенко

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 р.

**ЗАВДАННЯ**  
**на магістерську дисертацію студенту**  
**Яцуку Віталію Ігоровичу**

1. Тема дисертації «Термічна стабільність NiSi у плівках Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) при відпалах», науковий керівник дисертації Макогон Юрій Миколайович, д.т.н., затверджені наказом по університету «12» листопада 2019 р. № 3890-с 2.

2. Термін подання студентом дисертації \_\_\_\_\_

3. Об'єкт дослідження: нанорозмірні плівкові композиції Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001), отримані методом магнетронного осадження на підкладки монокристалу Si(001)

4. Вихідні данні \_\_\_\_\_

5. Перелік завдань, які потрібно розробити \_\_\_\_\_

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: \_\_\_\_\_

7. Орієнтовний перелік публікацій: \_\_\_\_\_

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розроблення стартап-проекту	Петренко К.В, доцент		
Охорона праці за безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г., професор		

9. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Видача завдання		
2	Проведення та написання літературного огляду		
3	Освоєння методик дослідження		
4	Виконання експериментальних досліджень		
5	Отримання результатів		
6	Написання висновків		
7	Оформлення роботи		
8	Оформлення презентації та написання доповіді		
9	Попередній захист		
10	Захист на засіданні ЕК		

Студент

Яцун В.І.

Науковий керівник дисертації

Макогон Ю.М.

## РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 92 с., 17 табл., 35 рис., 44 джерел

### МОНОСІЛІЦИД НІКЕЛЮ, НАНОРОЗМІРНІ ПЛІВКОВІ КОМПОЗИЦІЇ, СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, НІКЕЛЬ, ПЛАТИНА.

Об'єкт дослідження – фазові та структурні перетворення та термічна стабільність нанорозмірних плівкових композицій Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/ Si(001).

Предмет дослідження – процеси структурно-фазових перетворень та упорядкування у нанорозмірних плівкових композиціях Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/ Si(001).

Мета дослідження – дослідження фазового складу та термічної стабільності моносиліциду NiSi у нанорозмірних плівкових композиціях Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) при відпалах у вакуумі та азоті.

Методи дослідження – рентгеноструктурний фазовий аналіз, мас-спектрометрія вторинних нейтралей, резистометрія, просвічуюча електронна мікроскопія поперечних перерізів, розрахунок термічних напружень і енергії фаз Гібса.

Результати дослідження та їх новизна: встановлено, що додавання платини зменшує рівень стискаючих механічних напружень у плівці нікелю, що призводить до підвищення температури формування моносиліциду нікелю при подальших відпалах у вакуумі та азоті. Формування потрійної сполуки при відпалі у вакуумі відбувається при вищій температурі (870 K), ніж при відпалі в азоті. Силіцид Ni(Pt)Si залишається стабільним до температури 1170 K, що на 50 K вище, ніж при відпалі в азоті та на 100 K вище, ніж в плівковій композиції Ni(30нм)/Si(001). Це підтверджується низькими значеннями електроопору.

## ABSTRACT

Master's thesis: 92 pages, 17 tables, 35 figures, 44 references

NICKEL MONOSILICIDE, NANOSIZE FILMS, PHASE AND STRUCTURE TRANSFORMATIONS, NICKEL, PLATINUM.

Object of study – phase and structural transformations and thermal stability of nanoscale Ni/Pt(6 nm)/Si<sub>ep</sub>/Si (001) film compositions.

The purpose of the study is to study the phase composition and thermal stability in nanoscale Ni/Pt(6 nm)/Si<sub>ep</sub>/Si (001) film compositions under vacuum and nitrogen annealing.

The purpose of research: investigate and describe structural and phase transformations in Pt Ni/Pt(6 nm)/Si<sub>ep</sub>/Si (001) nanoscale film compositions.

The research methods: x-ray analysis secondary neutral mass spectrometry, resistometry, calculation of thermal stresses and Gibbs phase energy.

Research results and novelty: it is found that the addition of platinum reduces the level of compressive mechanical stresses in the nickel film, which leads to an increase in the temperature of the formation of nickel monosilicide during further annealing in vacuum and nitrogen. The formation of a triple compound upon annealing in vacuum occurs at a higher temperature (970 K) at when annealing in nitrogen. During annealing in vacuum, the silicide Ni(Pt)Si remains stable to a temperature of 1170 K, which is 50 K higher than the annealing in nitrogen and 100 K higher than in the Ni(30 nm)/Si(001) film composition. This is confirmed by low values of electrical resistance.

## ЗМІСТ

СКРОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧКИ.....	9
ВСТУП.....	10
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....	12
1.1 Отримання тонких плівок .....	12
1.2 Будова і властивості силіцидів .....	13
1.3 Різновиди мікроструктури тонких плівок .....	15
1.4 Застосування кремнієвих нанопроводів .....	16
1.5 Пристрої з МОН-структурою.....	17
1.6 Фазоутворення в системі Ni-Si .....	19
1.7 Фазоутворення в системі Pt-Si.....	21
1.8 Фазоутворення в системі Ni-Pt .....	22
1.9 Постановка задачі.....	23
1.10 Висновки до розділу 1 .....	24
2 МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	25
2.1 Матеріали дослідження .....	25
2.2 Магнетронне напилення.....	25
2.3 Термічна обробка .....	26
2.4 Рентгеноструктурний фазовий аналіз.....	27
2.5 Резистометричний аналіз .....	29
2.6 Розрахунок вільної енергії Гіббса .....	31
2.7 Розрахунок термічних напружень .....	32
2.8 Мас-спектроскопія вторинних нейтралей .....	33
2.9 Просвічуюча електронна мікроскопія поперечних перерізів.....	36
2.10 Висновки до розділу 2 .....	38
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ .....	39
3.1 Дифузійне фазоутворення в нанорозмірних плівкових композиціях .....	39

3.1.1 Фазові перетворення в НПК Ni(30 нм)/Pt(6 нм)/Si <sub>еп</sub> /Si(001) при відпалі у азоті. ....	39
3.1.2 Фазові перетворення в НПК Ni(30 нм)/Pt(6 нм)/Si <sub>еп</sub> /Si(001) при відпалі у вакуумі. ....	43
3.2 Пошаровий хімічний аналіз НПК Ni(30 нм)/Pt(6 нм)/Si <sub>еп</sub> /Si(001) після відпалів в азоті .....	46
3.3 Просвічуюча електронна мікроскопія поперечних перерізів.....	49
3.4 Резистометричний аналіз в НПК Ni(30 нм)/Pt(6 нм)/Si <sub>еп</sub> /Si(001) при відпалі в азоті та вакуумі .....	51
3.5 Розрахунок вільної енергії Гіббса.....	52
3.6 Розрахунок термічних напружень в шарах Ni/Pt(6 нм)/Si <sub>еп</sub> /Si(001) ...	55
3.7 Висновки до розділу 3 .....	56
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ .....	58
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів .....	58
4.1.1 Аналіз параметрів та мікроклімату приміщення факторів.....	58
4.1.2 Склад повітря робочої зони .....	60
4.1.3 Аналіз освітленості приміщення лабораторії .....	60
4.1.4 Виявлення і аналіз наявності шуму, інфра- та ультразвуку, вібрації.....	61
4.2 Виробничі випромінювання .....	63
4.2.1 Випромінювання від рентгенівського апаратів .....	63
4.2.2 Випромінювання від ЕОМ .....	65
4.3 Розрахунок вентиляції .....	65
4.4 Електробезпека .....	66
4.5 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях .....	67
4.5.1 Пожежна безпека .....	69
4.5.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях .....	70
4.6 Висновки до розділу 4 .....	71
5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ .....	72
5.1 Актуальність .....	72

5.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження .....	72
5.2.1 Визначення заробітної плати персоналу .....	73
5.2.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску .....	75
5.2.3 Визначення вартості матеріалів .....	75
5.2.4 Визначення вартості спеціального обладнання і приладів .....	76
5.2.5 Визначення витрат на службові відрядження .....	76
5.3.6 Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій ....	76
5.3.7 Визначення інших прямих неврахованих витрат .....	76
5.3.8 Визначення накладних витрат .....	76
5.3.9 Визначення планової кошторисної вартості науково-дослідної роботи .....	76
5.10 Висновки до розділу 4 .....	82
ВИСНОВКИ.....	83
CONCLUSIONS.....	84
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....	85
ДОДАТОК А.....	89



## **СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧКИ**

НПК – нанорозмірна плівкова композиція

ВУП – вакуумний універсальний пост

ТО – термічна обробка

МОН – метал-окис-напівпровідник

КМОН – комплементарний метал-окис-напівпровідник

НКМ – нанокристалічні матеріали

МСВН – мас-спектрометрія вторинних нейтралей

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія

## ВСТУП

XXI сторіччя – це етап нової науково-технічної революції, яка пов'язана з нанотехнологіями та наноматеріалами. Нанотехнології – це технології, що оперують величинами порядку нанометра. Іншими словами, це технології високого рівня, що дозволяють досліджувати невеликі групи атомів або молекул з окремими атомами. Ось чому перехід від «мікро» до «нано» – це вже не кількісний, а якісний перехід – стрибок від маніпуляції речовиною до маніпуляції окремими атомами. Можливості нанотехнологій по праву необмежені – від виробництва комп'ютерів з гігагерцевою тактовою частотою до створення молекулярних роботів-лікарів.

Нанокристалічні матеріали (НКМ) – матеріали, які мають кристалічну ґратку і розміри структурних елементів яких становить (10 – 100) нм. До НКМ відносять: надмалі частинки (ізольовані нанокристали), нанокристалічні тверді тіла, багатошарові системи, тонкі плівки, надтонкі покриття, нанофазні полікристалічні – одно-, дво- (і більше) фазні матеріали, нанокристалічні металеві сплави, сполуки.

Саме нанокристалічні тверді тіла, багатошарові системи та тонкі плівки представляють на даний час особливий інтерес, їх застосування відкриває нові широкі перспективи.

Особливу роль відіграють дифузійні властивості НКМ, які визначають їх взаємодію з підкладкою. Ці властивості обумовлюються тим, що дифузія в НКМ розвивається перш за все за рахунок зернограничної проникності, неупорядкованої структури границь зерен.

Структурні ефекти в тонких плівках суттєво посилюються, якщо їх товщина стає порядку декількох нанометрів. При цьому на розвиток процесів структурних і фазових перетворень, а також на властивості починає суттєво впливати поверхня. Середня товщина приповерхневого шару для металів звичайно складає 3 атомних шари, то при товщині плівки порядку 10 нм, на поверхневий шар приходить значна маса речовини.

Подальший розвиток нових методів отримання нанокристалічних матеріалів являється однією з важливих задач сучасного матеріалознавства.

Оскільки в наш час до 90 % мікросхем виготовляється за кремнієвою технологією (основою приладу є монокристална пластина кремнію), тому силіциди і є, і будуть важливими складовими для удосконалення мікроелементів сучасної техніки. Проте, перехід до нанотехнологій вимагає рішення нових матеріалознавчих і технологічних задач.

Контакти метал-кремній являються дуже важливими елементами кремнієвої твердотільної електроніки, яка визначає сучасний рівень комп'ютеризації, радіотехнічних пристроїв, перетворювачів сонячної енергії та силової напівпровідникової техніки. Однак механізм росту металевих шарів на кремнії та природа потенціального бар'єру на границі метал – кремній не достатньо досліджений.

Особливий інтерес до силіцидних плівок пов'язаний з їх вищою, в порівнянні з металами, термічною і хімічною стійкістю, а також широким діапазоном властивостей, від тих, що характерні для металів, до властивостей напівпровідників.

Але ця фаза є проміжною і вище температури 1020 К перетворюється в високоомну фазу  $\text{NiSi}_2$  ( $\rho_v \sim 30$  мкОм·см). Для практичного застосування потрібно підвищувати термостабільність  $\text{NiSi}$ , оскільки 75 % технологічних операцій по виготовленню мікросхем здійснюється за підвищених температур після того, як силіцидна плівка сформована.

## 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

### 1.1 Отримання тонких плівок

У зв'язку з мініатюризацією електронної апаратури вдосконалюються методи одержання тонких плівок. Процес нанесення тонких плівок у вакуумі полягає в створенні (генерації) потоку часток, спрямованого в бік оброблюваної підкладки, і наступної їх конденсації з утворенням тонкоплівкових шарів на поверхні, що покривається [1-3].

Велику увагу приділяють чистоті експериментальних умов, матеріалів і апаратури, в якій дістають тонкі плівки. Дотримання вакууму стало вирішальним фактором, який визначає якість плівок.

Плівки металів та їх силіцидів традиційно отримують одним з трьох способів [4]:

- 1) випаровуванням;
- 2) розпорошуванням;
- 3) хімічним осадженням з газового середовища.

Метод термічного випаровування ґрунтується на нагріванні випаровуваного матеріалу в вакуумі ( $10^4 - 10^6$ ) Па до температури, при якій тиск насиченої пари матеріалу стає достатнім для утворення інтенсивного молекулярного потоку. Для більшості матеріалів ця температура вища за їх температуру плавлення, а тиск пружної пари при випаровуванні приблизно дорівнює  $10^4$  Па. Випаровуваний матеріал осаджується через відповідні маски на тверду ізолюючу або напівпровідникову основу. Температура основи звичайно значно нижча за температуру випаровуваного матеріалу, але повинна бути такою, щоб відбувалася повна конденсація матеріалу, що осаджується.

Для випаровування перехідних металів, а особливо тугоплавких, зазвичай використовується електронна гармата. Чистота плівки залежить від чистоти матеріалів, що використовуються для випаровування [5]. Нанесення плівок шляхом розпилення базується на бомбардуванні мішені, виготовленої з

матеріалу, що осаджується, швидкими частками (звичайно позитивними іонами аргону) [6].

## 1.2 Будова і властивості силіцидів

Силіциди – сполуки кремнію з менш електронегативними елементами (як правило металами). Відомі для s-металів (крім Be), більшості d-елементів (крім Ag, Au, Zn, Cd, Hg) і всіх f-елементів; p-метали силіцидів не утворюють. Неметалічні p-елементи в більшості утворюють сполуки з Si, але їх правильно розглядати як карбід, борид, арсенід і т.п.

Властивості певних силіцидів представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Властивості силіцидів [6]

Сполука	Сингонія	$T_{пл}, K$	Густина, $г/см^3$	Мікротвердість, ГПа	$\rho$ , мкОм $\times$ см
TiSi	Ромб.	2193	4,21	10,40	63
MnSi	Куб.	1548	5,9	—	259
WSi <sub>2</sub>	Тетраг.	2433	9,4	10,70	12,5
FeSi	Куб.	1678	6,01	—	270
RoSi <sub>2</sub>	Тетраг.	2253	10,71	15	7000
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Гексаг.	2393	4,32	9,90	55
TiSi <sub>2</sub>	Ромб.	1813	4,13	8,90	16,9
Co <sub>2</sub> Si	Ромб.	1595	—	—	66,2
CoSi <sub>2</sub>	Куб.	1600	5,3	5,5	68
Ni <sub>2</sub> Si	Ромб.	1591	7,3	—	35
NiSi <sub>2</sub>	Куб.	1553	4,84	10,20	118
NiSi	Ромб.	1265	5.86	—	10-16
V <sub>3</sub> Si	Куб.	2003	5,74	15	203,5
LaSi <sub>2</sub>	Тетраг.	1793	5,05	4,67	350
ZrSi	Куб.	2423	5,94	—	49,4

Будова силіцидів залежить від типу хімічного зв'язку між атомами кремнію і металу. Силіциди лужних і лужноземельних металів мають іонно-ковалентний зв'язок Me-Si, силіциди перехідних металів – металічний. Силіциди перехідних металів характеризуються поєднанням металічного зв'язку між атомами металу з ковалентним зв'язком між атомами Si, а також значною часткою ковалентного зв'язку між атомами металу і Si, яка зростає з зменшенням донорної здатності металу.

Силіциди простого складу мають щільну кубічну упаковку або кубічну об'ємноцентровану ґратку. При підвищенні вмісту кремнію в силіцидах виникають кристалічні структури з Si-Si зв'язками (пари, ланцюги, шари, каркаси, тривимірні структури). Велика частина силіцидів має склад, як:  $\text{Me}_3\text{Si}$ ,  $\text{MeSi}_2$ ,  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}$ . Ряд елементів утворює силіциди різного складу.

Відомо декілька силіцидів міді з найменшим вмістом кремнію. Мінімальний вміст Si спостерігається у  $\text{Cu}_8\text{Si}$ . У тяжких лужних металів відомі силіциди з великим вмістом Si (найбільше у  $\text{CsSi}_8$ ).

Силіциди s-металів більш тугоплавкі, чим відповідні метали. Силіциди перехідних металів менш тугоплавкі, чим самі метали.

Лужні метали за винятком літію, здатні утворювати моносиліциди  $\text{MeSi}$ , в яких атоми кремнію утворюють ізольовані тетраедри  $\text{Si}_4$ . При нагріванні вони переходять в полі силіциди  $\text{MeSi}_6$  і  $\text{MeSi}_8$ . Літій утворює ряд силіцидів з великим вмістом металу ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}$ ), в котрих поряд з групуванням атомів Si існують ковалентно-пов'язані групування з атомів Li. Силіциди лужних металів легко окислюються, іноді з вибухом. Під дією води розкладаються з утворенням силанів [7].

Магній утворює один силіцид  $\text{Mg}_2\text{Si}$  зі структурою типу флюориту. Він стійкий до дії води і розчинів лугів. Енергійно реагує з кислотами.

Рідкоземельні елементи утворюють велику кількість силіцидів. Крім вище сказаних типів частіше чим інші зустрічаються  $\text{Me}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Me}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{MeSi}$  і  $\text{Me}_3\text{Si}_5$ . Температури плавлення силіцидів рідкоземельних елементів мало залежать від вмісту Si. Вони стійкі до окислення (в середовищі  $\text{O}_2$  до 773 K).

При довготривалій обробці водою розкладаються. При дії мінеральних кислот розкладаються з виділенням силанів і  $H_2$ .

Силіциди актиноїдів менш стійкі до окислення, ніж силіциди рідкоземельних елементів. Силіцид торію руйнується при довготривалому знаходженні на повітрі. Силіцид урану стійкий до  $O_2$  при нагріванні лише до 473 К. В той же час до води і мінеральних кислот стійкість силіцидів актиноїдів вище.

Серед d-металів максимальне число силіцидів відомо для елементів IV групи, а також Mn і Cu. При переході до більш тяжких елементів в кожній групі відзначається тенденція до зменшення кількості силіцидів. Найбільш високі температури плавлення для силіцидів з середнім вмістом Si.

Відомо багато подвійних силіцидів, причому її компонентами можуть бути метали, для яких прості силіциди невідомі, наприклад  $Au_2EuSi_2$ . Існують силіциди, які містять інші неметали, наприклад фази Новотного –  $Mo_4Si_3C$ ,  $V_5SiB_2$  [8].

### 1.3 Різновиди мікроструктур тонких плівок

У тонких плівках були отримані багато специфічних видів мікроструктури. Тонкі шари кремнію були отримані в монокристалічній, полікристалічній і аморфній формі. Керуючи процесом виготовлення, можна одержувати різні мікроструктури тонких плівок. Тому багато фізичних властивостей, обумовлені структурою, зручніше досліджувати на тонкоплівкових зразках.

Існують різні мікроструктури тонких плівок і їхнє застосування при вивченні властивостей матеріалів, обумовлено їх структурою. Розглянемо докладніше деякі види тонких плівок.

Епітаксіальна плівка – це монокристалічний шар, вирощений на монокристалічній основі, з яким він має визначену кристалографічну відповідність. Коли верхній шар того ж складу, то він називається гомоепітаксіальний. Якщо ж верхній шар іншого складу, то він називається

гетероепітаксiальний. Епітаксiальні монокристалічні плівки звичайно містять дефекти, такі як дислокації, двійники і субструктури. Лише в дуже рідких випадках епітаксiальні шари вільні від дефектів.

Одноосьові текстуровані плівки – усі стовпчасті зерна такої плівки мають загальну вісь, нормальну до її поверхні.

Дезорієнтовані дрібнозернисті тонкі плівки. Можна вважати що в плівці, товщина якої порівнювана з розміром зерна, напевно повинна бути текстура. У плівці, товщина якої в кілька разів більше розміру зерна, мікроструктура менш орієнтована.

Аморфні тонкі плівки – це тип безладної сітки, або безладної щільно упакованої структури.

Штучні тонкі плівки з надграткою – надтонкі епітаксiальні структури з заданою зміною складу по товщині в межах (10 – 100) Å [9].

#### **1.4 Застосування кремнієвих нанопроводів**

Нанопровід – це одномірний нанометеріал, довжина якого значно перевершує інші виміри, яку в свою чергу, не перевищують кілька десятків нанометрів. Зростання таких ниткоподібних кристалів можливий на основі широко кола матеріалів: металів, керамік, напівпровідників.

Перевага нанопроводів в порівнянні з електронними компонентами макромасштабу не тільки в мініатюризації пристроїв, але і в особливому характері властивостей нанопроводів. Завдяки своїм малим розмірам вони ведуть себе не як тривимірні, а як одномірні структури, за рахунок чого проявляються ефекти, неможливі в макромасштабах.

Напівпровідникові нанопроводи мають унікальні електронні та оптичні властивості, що робить можливим їх застосування в мікро- і оптоелектронних приладах. Однією з перспектив є використання нонопроводів в якості хімічних і біологічних сенсорів. Таким чином, нанопроводи можуть використовуватися не тільки для з'єднання, але і в якості окремих функціональних блоків, що формують більш складні пристрої [10-12].



Для вирощування нанодротів використовують різні методи:

- 1) Парофазна епітаксія з метал-органічних з'єднань;
- 2) Хімічне осадження з газової фази (CVD);
- 3) Молекулярно-променева епітаксія;
- 4) Метод магнетронного осадження;
- 5) Лазерна абляція.

На рисунку 1.1 зображено схематичне зображення кремнієвого нанопроводу, що перетинає три нанопроводи Si/SiO<sub>2</sub>, котрі виконують роль маски. Після напилення нікелю, відпалу та видалення нанопроводів Si/SiO<sub>2</sub>, утворюється нанопровід з областями чергування NiSi і Si [12].

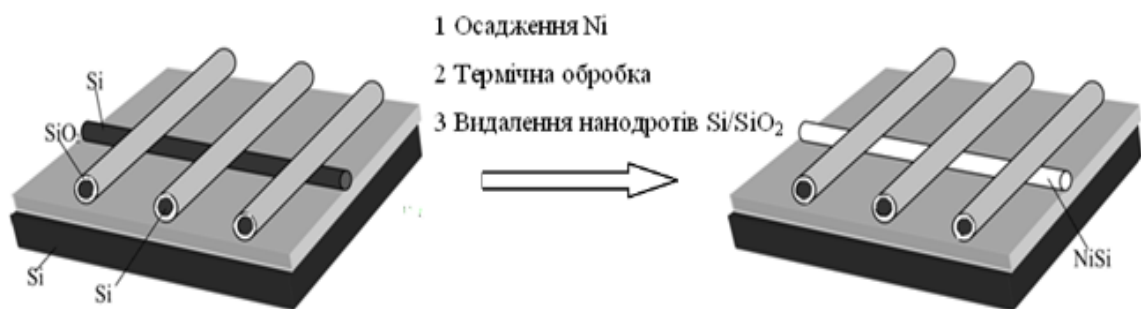


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення утворення кремнієвого нанопроводу NiSi/Si/NiSi [12]

Було здійснено численні спроби продемонструвати різноманітні можливості використання технології для створення сонячних елементів, термоелектричних і п'єзоелектричних пристроїв і транзисторів [12-15].

### 1.5 Пристрої з МОН-структурою

За останні десятиріччя польовий транзистор зі структурою МОН (метал-оксид-напівпровідник) став реальною основою елементної бази для виробництва інтегральних схем.

Центральна область транзистора називається затвором. Кремнієва підкладка в цій області ізолювана від металевого або іншого провідного

електроду (шару полікристалічного кремнію) діелектричним шаром (зазвичай термічно вирощеним шаром  $\text{SiO}_2$ ). Дві сусідні області, виток та сток, взаємозамінні і формуються шляхом дифузії домішок. Такий польовий транзистор з МОН-структурою являється елементарною коміркою при конструюванні і виробництві складних інтегральних схем.

В напівпровідниковій пластині з чистого кремнію формуються області витoku та стоку з підвищеною концентрацією донорної домішки. З витoku витікають і втікають в сток носії електричного заряду, виникає струм стоку. Між ними утворюється канал з провідністю n-типу. Поверх нього розташований шар тонкого діелектрика і на ньому «товстий» шар металу чи іншого провідного матеріалу-затвор.

Структура інтегрального польового транзистора представлена на рис.1.2.

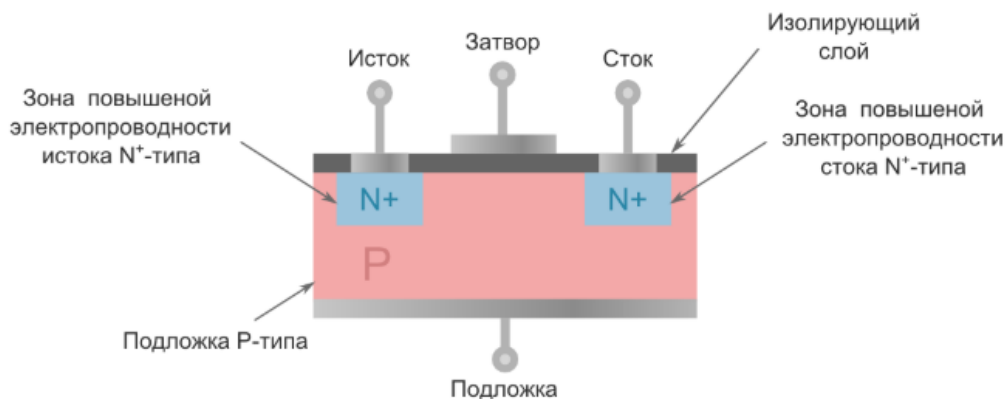


Рисунок 1.2 – Структура інтегрального польового транзистора [16]

У сучасних транзисторах, одержуваних у складі інтегральних схем, різні легуючі домішки (які перетворюють напівпровідник в матеріал з різними типами провідності, а саме: дірковий, електронний, або p- і n- типу) вже складають по 10 нм в поперечному перерізі і граничать один з одним. Подальша дифузія атомів домішок сильно ускладнює отримання переходу з чітко заданими розмірами і межами на таких масштабах.

Транзистор NMOS (інша назва – транзистор n-типу) – це транзистор, який знаходиться в стані «включений», якщо рівень напруги на затворі високий, та в стані «вимкнений» при низькому напруженні на затворі.

Транзистор PMOS (інша назва – транзистор p-типу) - це транзистор, який працює в режимі, протилежному транзистору n-типу, «вимкнений», якщо рівень напруги на затворі високий, та «включений» якщо рівень низький.

Третій широко відомий тип польових МОН-транзисторів носить назву комплементарного МОН-транзистора або КМОН-транзистор (CMOS). Ці прилади мають у своєму складі МОН-транзистори з каналами обох типів (n- та p-). Логічний вентиль на КМОН-транзисторі складається з двох елементів, один з яких відмикає вихід вентиля при дії на вході правильної комбінації сигналів, а інший замикає вихід для інших комбінацій вхідних сигналів.

Логічні схеми з використанням КМОН-транзисторів більш складні, ніж схеми з МОН-приладами, і не забезпечують настільки високих густини розміщення вентилів. КМОН-структури, однак, мають помітну перевагу перед усіма іншими логічними мікросхемами в стійкому стані між нульовою лінією і джерелом живлення не існує провідних каналів. Тому весь час, поки стану входів постійний, схема практично не споживає енергії [15-19].

## 1.6 Фазоутворення в системі Ni-Si

Нікель при взаємодії з кремнієм утворює ряд інтерметалічних сполук. Умови формування силіцидів нікелю характеризуються діаграмою фазової рівноваги Ni-Si наведеною на рисунку 1.3.

Ця діаграма свідчить про наявність шести сполук:  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$  і  $\text{NiSi}_2$ .

Додавання Si до Ni різко знижує температуру плавлення. При масовій частці 13,76 % кремнію виникає з'єднання  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , температура плавлення якого дорівнює 1521 К. Фаза  $\text{Ni}_3\text{Si}$  перетерплює два перетворення при 1393 К та 1313 К; на діаграмі три модифікації позначені  $\beta_3$ ,  $\beta_2$  і  $\beta_1$ . Склад цих з'єднань не

суттєво змінюється зі зміною температури, у результаті чого утворюються евтектоїдні мікроструктури. Крива ліквідусу утворює максимум у точці (масова частка 16,07 % Si) при 1555 К, що відповідає температурі плавлення хімічної сполуки  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$  із гексагональною (тригональної симетрії) ґраткою з наступними значеннями періодів у залежності від концентрації: при надлишку Si,  $a = 0,667$  нм,  $c = 1,2267$  нм; при надлишку Ni,  $a = 0,667$  нм і  $c = 1,2332$  нм.

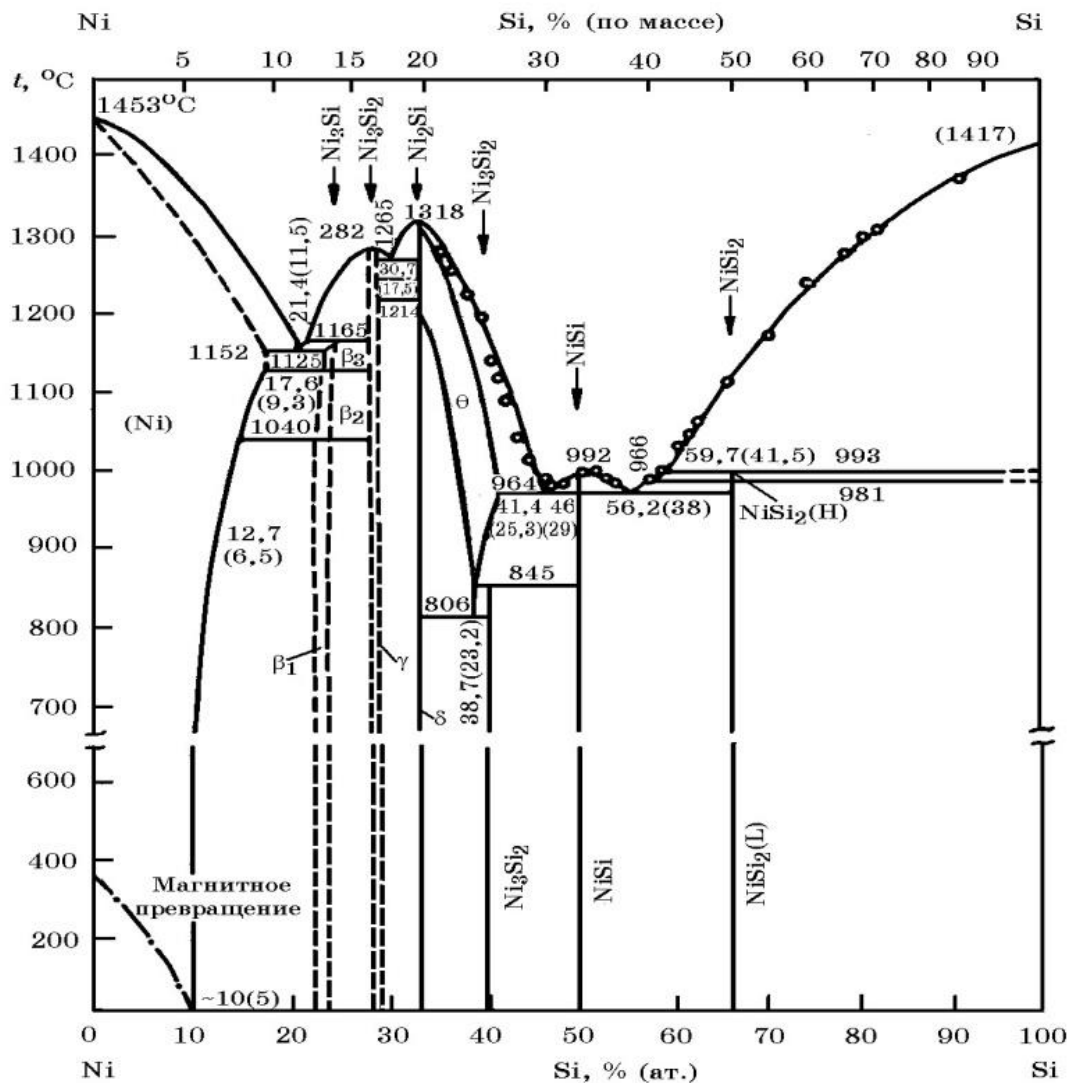


Рисунок 1.3 – Діаграма стану Ni – Si [20]

Другий максимум з'являється при температурі плавлення 1591 К (масова частка 19,31 % Si), що говорить про наявність ще однієї хімічної сполуки  $\text{Ni}_2\text{Si}$  має дві фази  $\delta$ - фаза, чи  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (L) (низькотемпературна модифікація), яка має

ромбічну ґратку з  $a = 0,706$  нм,  $b = 0,499$  нм,  $c = 0,372$  нм і 12 атомами на елементарну комірку;  $\theta$ -фаза, чи  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (H) (високотемпературна модифікація), має гексагональну ґратку з  $a = 0,3805$  нм,  $c = 0,4890$  нм, і шістьма атомами на елементарну комірку. При подальшому збільшенні кремнію (понад 19,31% масової частки Si) крива ліквідусу поступово знижується до температури 1237 К. При масовій частці 24,19% Si існує силіцид  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , що утвориться по перитектоїдній реакції.

Силіцид  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  має ромбічну ґратку з  $a = 1,2229$  нм,  $b = 1,0805$  нм,  $c = 0,6924$  нм і 16 атомами на елементарну комірку. При масовій частці 32,37% Si виникає фаза  $\text{NiSi}$ , що має ромбічну ґратку з  $a = 0,562$  нм,  $b = 0,518$  нм,  $c = 0,334$  нм і 8 атомами на елементарну комірку (псевдо гексагональна структура близька до типу  $\text{MnP}$ ). З'єднання  $\text{NiSi}_2$  утвориться при масовій частці 48,9% Si. При нормальній температурі  $\text{NiSi}_2$  має структуру  $\text{CaF}_2$  з  $a = (0,5406 \pm 0,0003)$  нм. На ділянці діаграми від масової частки 48,9% Si до чистого кремнію утвориться суміш із силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$  і Si [20].

Утворення нікелевого силіциду між плівкою Ni і кремнієвою підкладкою проходить послідовні стадії росту трьох фаз  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  и  $\text{NiSi}_2$ .

### 1.7 Фазоутворення в системі Pt-Si

Умови формування силіцидів платини характеризуються діаграмою фазової рівноваги Pt-Si наведеною на рис. 1.4.

В системі встановлено існування п'яти проміжних фаз, а саме  $\text{Pt}_3\text{Si}$ ,  $\text{Pt}_7\text{Si}$ ,  $\text{Pt}_2\text{Si}$ ,  $\text{Pt}_6\text{Si}$  і  $\text{PtSi}$ . Сполуки  $\text{Pt}_2\text{Si}$  і  $\text{PtSi}$  плавляться конгруентно при температурах 1373 К і 1402 К відповідно. Силіциди  $\text{Pt}_3\text{Si}$  і  $\text{Pt}_7\text{Si}$  утворюються за перитектичними реакціями при температурах 1143 К і 1259 К відповідно.

Силіцид  $\text{Pt}_3\text{Si}$  існує в трьох модифікаціях; температури переходу  $\alpha$ - $\beta$  і  $\beta$ - $\gamma$  для  $\text{Pt}_3\text{Si}$  складають 663 К і 1042 К відповідно. Фази  $\text{Pt}_7\text{Si}_3$  ( $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ ) і  $\text{Pt}_2\text{Si}$  існують в двох модифікаціях, температури поліморфного переходу 553 К і 968 К.

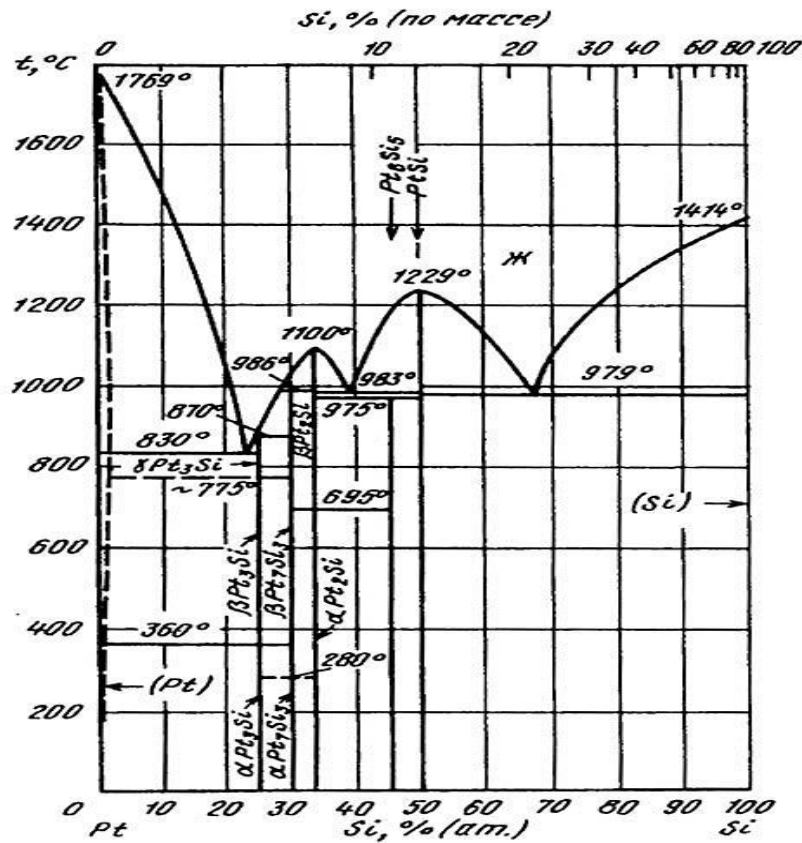


Рисунок 1.4 – Діаграма стану Pt – Si [21]

Силіцид  $Pt_6Si_5$  утворюється в твердому стані за перектоїдної реакції при температурі 1248 К Pt практично не розчиняється в Si. Розчинність Si в Pt при температурі евтектики 1103 К становить 1.4 ат.% [21].

### 1.8 Фазоутворення в системі Ni-Pt

Нікель та платина утворюють неперервний ряд твердих розчинів (рис. 1.5). Згідно магнітним та рентгенівським дослідженням в області сплаву  $Ni_3Pt$  відбувається реакція впорядкування. Ця реакція присутня у сплавах з (20 – 30) ат.% Pt в температурному діапазоні (773 – 893) К. По кривим залежності електроопору від температури точка розупорядкування при 27,07 ат.% Pt знаходиться при температурі 853 К. Упорядкована фаза має структуру типу  $Cu_3Au$ . Утворення іншої структури встановлено по зміні електропровідності та за допомогою рентгенографічного аналізу – нижче 853 К в еквіатомній області.

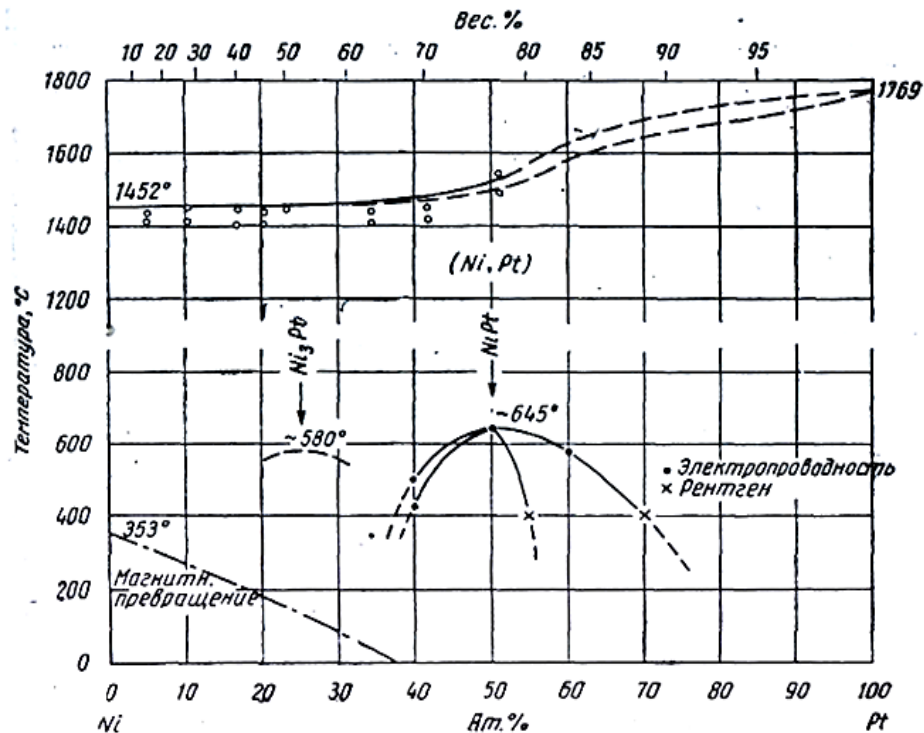


Рисунок 1.5 – Діаграма стану Ni–Pt [22]

В відпалених при 723 К сплавах з (20 – 30) ат.% Pt спостерігається значення температури Кюрі на (20 – 40) К нижче ніж в загартованих сплавах, що пояснюється утворенням упорядкованої фази  $Ni_3Pt$  [22].

### 1.9 Постановка задачі

Метою роботи є дослідження формування фазового складу і структури та впливу напруженого стану на процеси стабілізації фази NiSi в плівках Ni-Pt-Si при відпалах у вакуумі.

Для досягнення поставленої мети у роботі поставлено наступні задачі:

1. Виконати аналітичне дослідження стану питання в галузі одержання та застосування тонких плівок силіцидів металів.
2. Встановити вплив Pt на формування фазового складу і структури моносиліциду нікелю в плівках Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001).
3. Проаналізувати результати і зробити висновки по даному дослідженню.

### **1.10 Висновки до розділу 1**

1. В літературному огляді показано , що завдяки ряду переваг таких як висока температура плавлення, низький електроопір, легкість формування – силіциди перехідних металів відповідають вимогам сучасного розвитку нанотехнологій,

2. Встановлено, що завдяки найнижчому серед силіцидів питомому електроопору ( $\sim 10 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ ) моносиліцид нікелю ( $\text{NiSi}$ ) є основою для отримання функціональних елементів надвеликих інтегральних мікросхем і має широке застосування в мікро- та нанoeлектротехніці.



## 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Матеріали дослідження

У даній роботі були досліджені нанорозмірні плівкові композиції Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) на підкладках монокристалічного кремнію орієнтації (001) з проміжним епітаксialьним шаром при відпалах у вакуумі та азоті.

### 2.2 Магнетронне напылення

Суть процесу магнетронного напылення полягає в розпорошенні твердої мішені матеріалу, який розпилюється іонами інертного газу, що утворюються в плазмі аномального тліючого розряду при накладенні на нього електричного поля, силові лінії якого ортогонально перетинають силові лінії магнітного поля.

Основними елементами магнетрона є катод - мішень, анод і магнітна система (рис. 2.1). силові лінії магнітного поля замикаються між полюсами магнітної системи. Поверхня мішені, розташована між системами входу і виходу силових ліній магнітного поля, інтенсивно розпорошується і має вигляд замкнутої доріжки, геометрія якої визначається формою полюсів магнітної системи. При подачі постійної напруги між мішенню (негативний потенціал) і анодом (позитивний потенціал) виникає неоднорідне електричне поле і збуджується тліючий розряд. Наявність замкнутого магнітного поля до поверхні мішені, що розпорошується, дозволяє локалізувати плазму розряду безпосередньо в мішені. Емітовані з катода під дією іонного бомбардування електрони захоплюються магнітним полем, і їм надається складний циклоїдальний рух по замкнутих траєкторіях у поверхонь мішені. Електрони виявляються як би в пастці, яка створюється з однієї сторони магнітним полем, що повертає їх на катод, а з іншого боку - поверхнею мішені, що їх відштовхує.

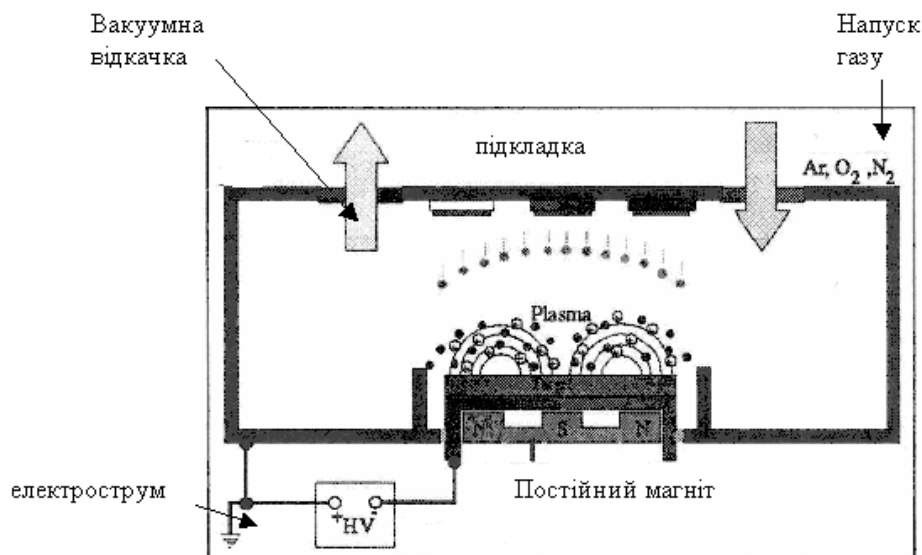


Рисунок 2.1 – Принципова схема методу магнетронного розпилення [23]

Електрон циркулює в цій пастці доти, поки не відбудеться кілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, внаслідок яких він втратить отриману від електричного поля енергію. Таким чином, велика частина енергії електрона, перш ніж він попадає на анод, використовується на іонізацію і збудження, що значно збільшує ефективність процесу іонізації і приводить до зростання концентрації позитивних іонів близько поверхні мішені. Це, у свою чергу, приводить до збільшення інтенсивності іонного бомбардування мішені і значний ріст швидкості осадження плівки. [23].

### 2.3 Термічна обробка

Відпал проводили на приладі ВУП-5М (вакуумний універсальний пост) в азоті та вакуумі (рис. 2.2). Вакуум досягав  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Зразки відпалювали в інтервалі температур (673 – 1273) К. Зразки нагрівалися протягом (1 – 3) хв, витримувались при відповідній температурі відпалу 30 с, а потім охолоджувалися до температури  $\sim 318$  К.

Термічну обробку зразків проводили методом швидкого термічного відпалу. Перевага цього методу полягає в можливості коротких циклів відпалу, внаслідок чого дифузія часток із атмосфери дуже знижена, в порівнянні із

іншими методами. Незначна інертність системи також дозволяє підвищити швидкість відпалу. Зразки для відпалу відрізались таким чином, щоб максимальна площа їх дорівнювала  $12 \times 5 \text{ мм}^2$ . Відпал проводили в інтервалі температур (723 – 1273) К. Процедура швидкого термічного відпалу відбувалась наступним чином: зразок поміщали в камеру для відпалу, відкачували атмосферу повітря і напускали азот. Відпал відбувався за допомогою галогенних ламп протягом 30 с в атмосфері азоту. Області нагріву до відпалу і охолодження вимірюються в секундах [23].



Рисунок 2.2 – Прилад ВУП-5М [23]

## **2.4 Рентгеноструктурний фазовий аналіз**

Рентгеноструктурне дослідження фазового складу та кристалічної структури зразків виконувались з використанням метода фотографічної реєстрації рентгенівських променів. Дослідження виконувались на пристрої УРС-2.0 та ДРОН-УМ1. Зйомку проводили у випроміненні кобальтового аноду в камерах Дебая-Шерера з прискорювальною напругою 30 кВ та анодним струмом 17 мА, тривалість експозиції складала 30 год (108000 с.) [24].

Відомо, що глибина проникнення рентгенівських променів в метал складає декілька десятків мікрон, тому для фіксації дифракційної картини фотометодом від тонких плівок необхідний великий час витримки.

Особливістю дослідження тонких плівок є те, що рентгенографічно можна не помітити фазу, вміст якої у відсотковому співвідношенні у плівці може бути високим, але у зв'язку з малою товщиною плівки малий за абсолютним значенням.

Оскільки глибина проникнення рентгенівських променів більша товщини нанорозмірної плівки, то на рентгенограмі можуть фіксуватись рефлекси від підкладки (у випадку якщо вона не знаходиться у аморфному стані як, наприклад, окис кремнію). Наявність цих ліній ускладнює ідентифікацію і може бути причиною неоднозначності висновків щодо фазового складу плівок.

Кожна фаза має свою кристалічну комірку. Родини атомних площин, що утворюють цю ґратку, мають свій характерний тільки для даної ґратки комплекс значень міжплощинних відстаней  $d_{hkl}$ . Визначення фазового складу полікристалічних речовин по їх міжплощинним відстаням є однією з найбільш поширених та порівняно легко вирішуваних завдань рентгенівського аналізу.

Для того, щоб хвилі, розсіяні сімейством рівнобіжних площин кристала дали максимум інтенсивності необхідно виконання наступного співвідношення між міжплощинною відстанню  $d$ , кутом падіння рентгенівських хвиль на дану кристалографічну площину і довжиною хвилі рентгенівського випромінювання  $\lambda$  [24]:

$$2d \sin\theta = n \lambda, \quad (2.1)$$

де  $d$  – міжплощинна відстань, властива даній фазі, Å;

$\theta$  – брегівський кут;

$\lambda$  – довжина хвилі випромінювання, Å

$n$  – будь-яке ціле число (порядок відображення).

Ця рівність (2.1) виражає основний закон дифракції рентгенівських променів у кристалах і називається умовою Вульфа-Брегга.

Ця умова має просту фізичну інтерпретацію: рентгенівські хвилі, розсіяні сусідніми атомними площинами кристала будуть при інтерференції підсилюватися в тому випадку, коли різниця ходу між ними дорівнює цілому числу довжин хвиль  $\lambda$ .

Так як  $\lambda$  для даного випромінювання відома, то задача визначення міжплощинних відстаней і параметра кристалічної ґратки зводиться до знаходження кутів  $\theta$  для всіх рефлексів рентгенограми. Ідентифікація фаз проводилась за картотекою ASTM шляхом порівняння кутового положення (міжплощинних відстаней) та інтенсивності рефлексів [24].

## 2.5 Резистометричний аналіз

Поверхневий електроопір досліджуваних зразків визначали чотирьох-зондовим методом. Пристрій для вимірювання електричного опору являє собою чотири однаково заточених зондів, що знаходяться на рівній відстані (1 мм) один від одного. Цей метод набув найбільш широке застосування в лабораторній і промисловій практиці завдяки своїм високим метрологічним показникам та простоті [25].

Робочий струм, що тече через зовнішню пару контактів становить приблизно 10 мА, добирається за допомогою еталонного зразка таким чином, щоб показники вольтметра чисельно співпадали зі значенням поверхневого опору у Ом/см<sup>2</sup>. Вимірювання різниці потенціалів, виникаючої між внутрішньою парою контактів, проводилось в різних точках зразка для визначення середнього значення.

Схему вимірювання двошарової структури показано на рисунку 2.3. Верхній шар має товщину  $d_1$  і електропровідність  $\sigma_1$ , нижній шар-товщину  $d_2$  і електропровідність  $\sigma_2$ . Оскільки шари досить тонкі, то легко можна реалізувати

умову  $d_1, d_2 < S$ . В цьому випадку обидва шари по відношенню до зондів включені паралельно і для зондів в лінію виконується рівність:

$$\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2 = (U/I) \ln(2/\pi), \quad (2.2)$$

де  $U$  – різниця потенціалів, В;

$I$  – сила струму, А.

Якщо електропровідність нижнього шару значно перевищує електропровідність верхнього, то  $\sigma_2 d_2 \ll \sigma_1 d_1$  і нижній шар не буде впливати на протікання струму та поверхневий опір верхнього шару може бути визначено по формулі (2.3):

$$R_S = (U/I)(\pi/\ln 2) \approx 4,53 \cdot (U/I). \quad (2.3)$$

При вимірюванні багатошарових структур обмежених розмірів, коли  $d$  та відстань від зонду до границі зразка приблизно дорівнює  $S$  необхідно враховувати вплив границь на електроопір. Це досягається введенням допоміжного множника.

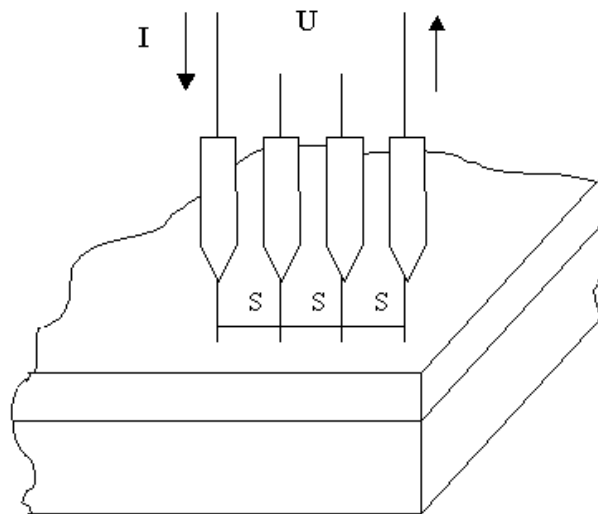


Рисунок 2.3 – Вимірювання питомого та поверхневого електроопору в двошаровій структурі [26]

Джерелами випадкових похибок можуть бути фотопровідність та фото-ЕРС на контактах. Тому вимірювання слід проводити в затемненій камері. Щоб виключити ефект нагрівання зразка при проходженні струму через зонди та вплив термо-ЕРС, виникаючих на контактах, робочий струм вибирають мінімально можливим. Відлік потенціалу на зондах проводять при двох полярностях струму. Отримані два значення усереднюють. На точність вимірювання значно впливає інжекція неосновних носіїв в напівпровідниках при пропусканні струму. Для зменшення впливу цього явища поверхню зразка піддають механічній обробці абразивними порошками.

Виконання всіх заходів по зменшенню похибок дозволяють витримувати випадкову похибку на рівні  $\pm 4 \%$ .

## 2.6 Розрахунок вільної енергії Гіббса

В таблиці 2.1 представлені значення ентальпії та ентропії для силіцидів нікеля та кремнія.

Таблиця 2.1 – Значення стандартної ентальпії та ентропії для силіцидів нікеля та для кремнія [27]

Елементи	Si	NiSi	NiSi <sub>2</sub>
$H_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль)	0	-85772	- 87240
$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	18,72	47,58	65

Перехід NiSi в NiSi<sub>2</sub> є типовою реакцією зародкоутворення. Оскільки інтервал температур відпалу в наших експериментах головним чином є (620 – 1170) К, ми будемо використовувати термодинамічні дані при 1120 К та 1170 К. Для цих температур знайдемо зміну вільної енергії Гіббса  $\Delta G_0$  під час реакції [25]:



$$\Delta G_0 = G_{NiSi_2} - G_{Si} - G_{NiSi} \quad (2.5)$$

## 2.7 Розрахунок термічних напружень

Припускаючи, що шари нікелю та платини мають однакову відносну деформацію вздовж осі  $x$ , напруження в кожному шарі постійне і властивості матеріалів незмінні по їх товщині.

У даній роботі, використано математичну модель для аналізу термічних напружень і деформацій в трьохкомпонентній плівковій композиції [28].

Відношення деформації кожного із шарів можна представити як суму напружень:

$$\varepsilon_i = \alpha_i \cdot \Delta T + \frac{\sigma_i}{E_i} (1 - \mu), \quad (2.6)$$

де:  $i$  – матеріал шару.

Рівняння збереження енергії в випадку пружної деформації:

$$\sum_i \int_0^{n_i} \sigma_i dx = 0, \quad (2.7)$$

де  $x$  – товщина шару.

$$\int_0^{x_0} \sigma_0 dx + \int_0^{x_1} \sigma_1 dx + \int_0^{x_2} \sigma_2 dx = 0, \quad (2.8)$$

$$\alpha_0 \cdot \Delta T + \frac{\sigma_0}{E_0} \cdot (1 - \mu) = \alpha_1 \cdot \Delta T + \frac{\sigma_1}{E_1} \cdot (1 - \mu), \quad (2.9)$$

$$\alpha_0 \cdot \Delta T + \frac{\sigma_0}{E_0} \cdot (1 - \mu) = \alpha_2 \cdot \Delta T + \frac{\sigma_2}{E_2} \cdot (1 - \mu), \quad (2.10)$$

Розв'язуючи рівняння (2.6) та (2.7) відносно  $\sigma_1, \sigma_2$  та підставляючи в (2.8), знаходимо величину напружень в нульовому шарі:



$$\sigma_0 = \frac{E_0 \cdot \Delta T [E_1 \cdot x_1 (\alpha_1 - \alpha_0) \cdot (1 - \mu_2) + E_2 \cdot x_2 (\alpha_2 - \alpha_0) \cdot (1 - \mu_1)]}{E_0 \cdot x_0 \cdot (1 - \mu_1) \cdot (1 - \mu_2) + E_1 \cdot x_1 \cdot (1 - \mu_0) \cdot (1 - \mu_2) + E_2 \cdot x_2 \cdot (1 - \mu_1) \cdot (1 - \mu_0)} \quad (2.11)$$

Оскільки для більшості металів, величина коефіцієнта Пуассона лежить в інтервалі 0,25 – 0,35, то припустимо що:  $\mu_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu$

Таким чином, маємо змогу представити вираз (2.11) у більш зручному, спрощеному для використання та аналізу вигляді:

$$\sigma_0 = \frac{E_0 \cdot \Delta T [E_1 \cdot x_1 (\alpha_1 - \alpha_0) + E_2 \cdot x_2 (\alpha_2 - \alpha_0)]}{(1 - \mu) [E_0 \cdot x_0 + E_1 \cdot x_1 + E_2 \cdot x_2]}, \quad (2.12)$$

## 2.8 Мас-спектрометрія вторинних нейтралей

МСВН являється високочутливим методом аналізу поверхні твердого тіла, котрий широко застосовується в напівпровідниковій техніці, біології, геології [29].

Застосування МСВН для аналізу складу забезпечує швидкий кількісний метод для визначення поверхні і характеристики матеріалів. Чутливий елементний аналіз, у поєднанні з кількісним хімічним аналізом, обов'язковий для того, щоб підготувати тонкі шари хорошої якості. Детальне знання поверхні в межах шаруватої структури або між тонким шаром і підкладкою може відігравати вирішальну роль у забезпеченні бажаних функціональних властивостей тонкошарової структури. Профілі розподілу домішки по глибині є одним з найкращих методів визначення розподілу глибини атомного складу [30].

При розпорошенні більшості матеріалів відсоток частинок, що виходять із мішені у вигляді нейтральних атомів, значно вище, ніж ті, що виходять у вигляді іонів. Тому розвитком і доповненням методу ВІМС є метод іонізації і подальшого аналізу вибитих нейтральних частинок. Такий метод отримав назву

мас-спектрометрія вторинних нейтралей. Одним з його переваг є те, що нейтральні частинки можна іонізувати за рахунок такого процесу, який, не залежить ні від матриці, ні від властивостей поверхні зразка. Основні ж недоліки – те, що іонізуються всі частинки, присутні в газовому середовищі приладу, а ефективність відбору іонізованих частинок в аналізатор значно менше, ніж у ВІМС.

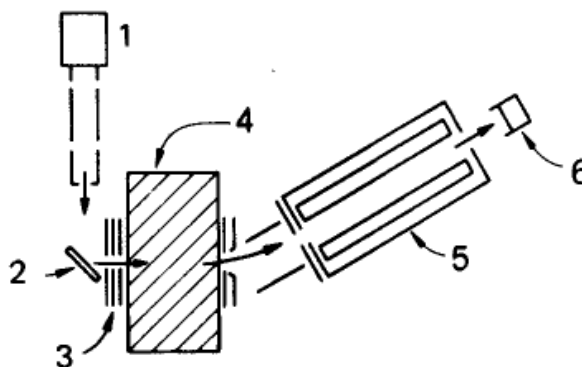
У методі МСВН нейтральні атоми розпорошуються з поверхні зразка за допомогою Ar, Kr, Ne, плазми і розпізнаються після постіонізації. Постіонізація може бути виконана лазерним випромінюванням або плазмою. Головна частина розпорошених частинок знаходиться в нейтральному стані (близько 99 %), таким чином кількісна оцінка МСВН набагато краще ніж ВІМС.

У МСВН зразок бомбардується іонами інертних газів з енергією в діапазоні (0,5 – 5,0) кеВ. Це призводить до розпорошення атомів і молекул від зразка, які залишають поверхню.

Потік розпорошених часток складається з іонів і нейтральних атомів. Нейтральні атоми виявлені, постіонізацією атомів, що залишили поверхню. Імовірність, розпорошених іонізованих атомів вирватися з поверхні змінюється в межах  $10^{-5}$  –  $10^{-1}$  і залежить від поверхневого складу.

На рис. 2.4 зображено приклад системи МСВН, головна відмінність якої від стандартної системи ВІМС полягає у встановленні іонізаційної плазменної камери перед мас-спектрометром.

Сітки між зразком та камерою діють як електричні діафрагми, не дозволяючи іонам обох знаків входити в камеру чи покидають її. Ось чому в іонізаційну камеру потрапляють тільки нейтральні частинки, а іонізаційні в камері атоми не можуть вернутися на зразок.



1 – іонна гармата, 2 – зразок, 3 – сітки, 4 – плазма,  
5 – квадрупольний мас-спектрометр, 6 – детектор

Рисунок 2.4 – Установка для мас-спектроскопії вторинних нейтралей (МСВН) [31]

Іонізація нейтральних частинок в камері може проводитися з використанням високоякісної розрідженої плазми. Чутливість методу МСВН до низьких концентрацій домішок порівнюється з чутливістю методу ВІМС і складає близько  $10^{-6}$ . Для іонізації нейтральних частинок можна замість плазми використовувати потужні лазери [31].

На рисунку 2.5 зображено комп'ютерне моделювання пошарового розподілу елементів в методі МСВН

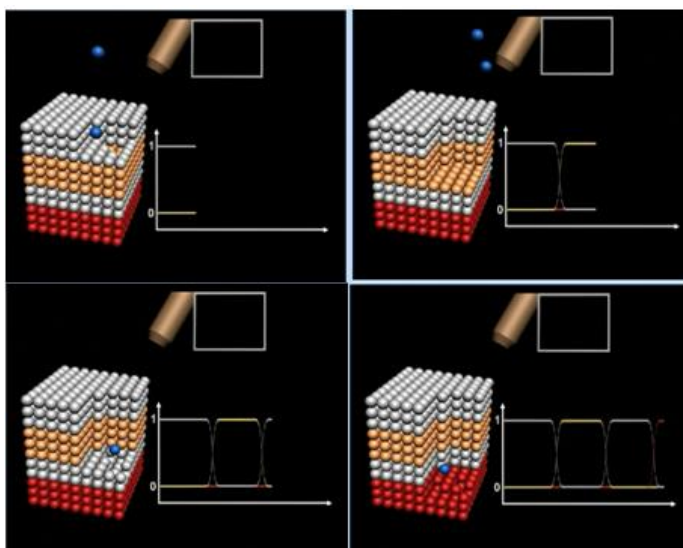


Рисунок 2.5 - Комп'ютерне моделювання пошарового розподілу елементів в методі МСВН [30]

Метод МСВН є підходящим для наступних завдань:

- 1) аналіз провідності і непровідності матеріалів;
- 2) профілі розподілу домішки по глибині для наукового та промислового застосування;
- 3) аналіз домішок і забруднення при контролі якості;
- 4) аналіз прихованих глибоких поверхонь;
- 5) якісний аналіз та ідентифікація фаз;
- 6) кількісний аналіз;
- 7) визначення товщини шарів (наприклад, при напиленні).

Переваги МСВН:

- 1) аналіз твердих тіл (провідників, напівпровідників, діелектриків);
- 2) можливість проводити пошаровий аналіз матеріалів з високою роздільною здатністю по глибині - порядку  $\leq 2$  нм;
- 3) просте визначення кількісного складу зразка. Ідентифікація не тільки елементів, а й їх хімічних сполук.

Недоліки МСВН:

- 1) іонізація всіх частинок, що присутні в газовому середовищі приладу;
  - 2) руйнівний вплив пучка первинних променів на досліджуваний зразок
- Роздільна здатність по глибині - порядку  $\leq 2$  нм. Похибка методу – 1% [30].

## 2.9 Просвічуюча електронна мікроскопії поперечних перерізів

Просвічуюча електронна мікроскопія поперечних перерізів проводилась на приладі з приставкою для мікрохімічного аналізу (діаметр зонду 5 нм) JEOL 2000FX-II ТЕМ, прискорюючи напруга 200 кВ.

Особливість цього методу полягає в виготовленні зразків поперечного перерізу системи плівка-кремнієва підкладка з товщиною достатньою для дослідження методом просвічуючої електронної мікроскопії. Процес виготовлення зразків для дослідження складається з двох етапів. Перший етап полягає у попередній механічній підготовці зразків методом шліфування. Другий етап – в потоншенні зразка методом іонного травлення. Попередня

підготовка робиться по методу запропонованому Андерсоном [32] з використанням трюхопорного тримача (рис. 2.6, 2.7) і полягає в механічному потоншенні зразка за рахунок шліфування під кутом до його поверхні. Спочатку два зразки плівкової системи розміром (5 – 10) мм приклеюються один до одного лицьовими поверхнями з прикладенням притискного тиску і нагріву до невеликої температури (рис. 2.6).

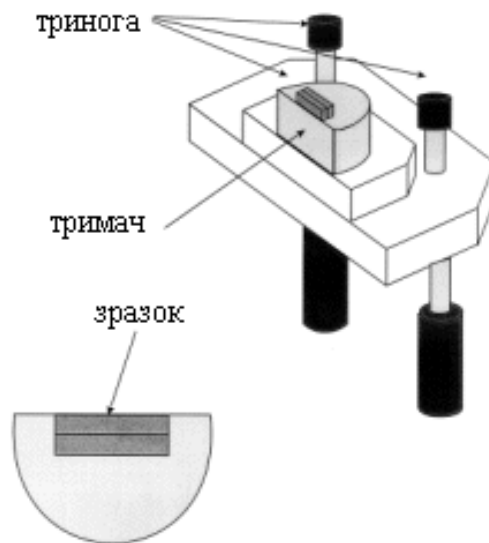


Рисунок 2.6 – Пристрій для попередньої механічної (шліфування) підготовки зразка [32]

Від цієї структури відрізається шматочок розміром 1 мм і наклеюється на скляний тримач, що знаходиться в трюхопорному пристрої. Далі цей зразок піддається механічному шліфуванню. У якості шліфувального матеріалу застосовується шкурка с нанесеним алмазним порошком, розмір якого поступово зменшують. Для створення визначеного кута косого зрізу зразка дві опори можуть змінювати свої розміри за допомогою мікрометричних гвинтів. Контроль товщини сторони зразка клиновидної форми, що шліфується, здійснюється за допомогою оптичного мікроскопа. При досягненні жовтогарячого кольору зразка механічний етап підготовки зразка закінчується. Однак зразок має товщину порядку 1 мкм, що не дозволяє досліджувати його за

допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Необхідно подальше потоншення зразка за допомогою іонного травлення. Зразок закріплюється в мідному тримачі і встановлюється в пристрої іонного травлення. Травлення відбувається іонами аргону при робочому тиску  $10^{-4}$  Па і прискорюючій напрузі 3 кВ. Кут нахилу іонного променя складає порядку  $5^\circ$ , при цьому потрібно не допустити небажаного травлення мідного кільця, що може забруднити зразок. Товщина підготовленого зразка складає (50 – 100) нм.

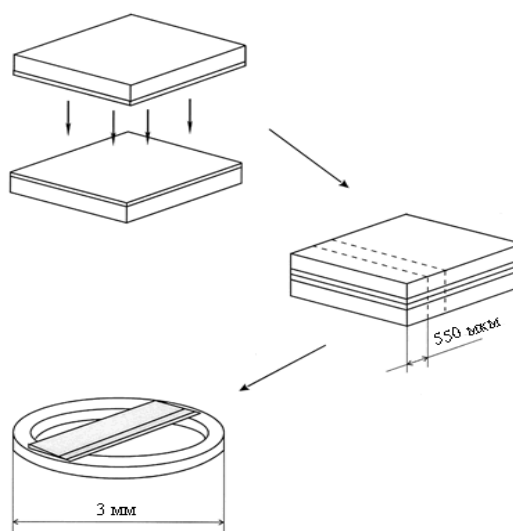


Рисунок 2.7 – Схема приготування зразків [32]

Глибина проникнення просвічуючого пучка – 200 нм. Розподільна здатність даного методу складає  $\sim 0,2$  нм.

## 2.10 Висновки до розділу 2

1. Для одержання плівок був обраний магнетронний метод розпорошення мішені в атмосфері аргону ( $10^{-1}$  Па) через значний ріст швидкості осадження плівки та великої точності товщини напильної плівки.

2. Визначено комплекс методів та устаткування для досліджень: рентгеноструктурний фазовий аналіз, резистометричний аналіз, розрахунок вільної енергії Гібса, розрахунок термічних напружень, МСВН, просвічуюча електронна мікроскопія поперечних перерізів.

## 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1 Дифузійне фазоутворення в нанорозмірних плівкових композиціях

3.1.1 Фазові перетворення в НПК Ni(30 нм)/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) при відпалі в азоті

Рентгеноструктурний аналіз НПК з товщиною шару Pt 6 нм після осадження показав, що плівки Ni и Pt знаходяться в дрібнокристалічному дисперсному стані. Взаємної дифузії між шарами не спостерігається (рис. 3.1). Підтвердженням відповідного фазового складу є рефлекси на рентгенограмі Ni (111), (200) та Pt (111).

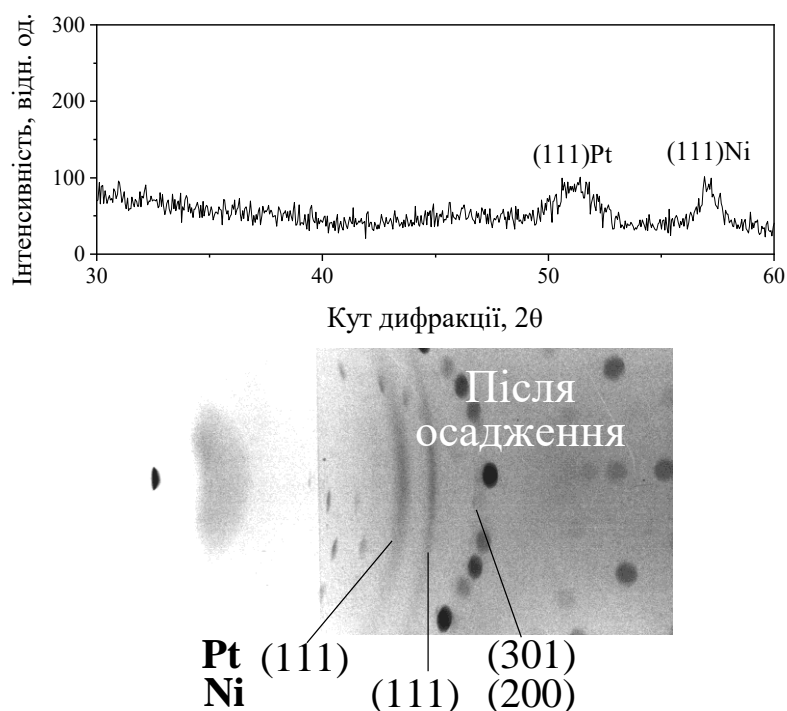


Рисунок 3.1 – Дифрактограма і рентгенограма НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після осадження

Відпал при 720 К призвів до фазових перетворень завдяки взаємодифузії між шарами Ni і Pt, та підкладкою Si. Рефлекси на рентгенограмах свідчать про

утворення текстурованої потрійної сполуки  $\text{Ni(Pt)Si}$  (рис. 3.2). Рефлексів проміжних фаз  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Pt}_2\text{Si}$  не було виявлено.

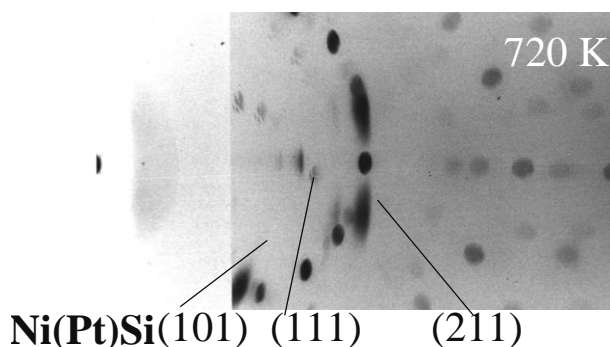


Рисунок 3.2 – Рентгенограми НПК  $\text{Ni/Pt(6 нм)/Si}_{\text{сп}}/\text{Si(001)}$  після відпалу в азоті при 720 К; випромінення  $\text{Co } k_{\alpha}$

Підвищення температури відпалу до 770 К (рис.3.3) не змінює фазовий склад.

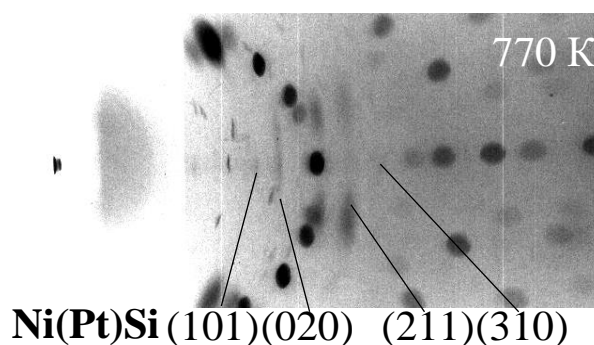


Рисунок 3.3 – Рентгенограми НПК  $\text{Ni/Pt(6 нм)/Si}_{\text{сп}}/\text{Si(001)}$  після відпалу в азоті при 770 К; випромінення  $\text{Co } k_{\alpha}$

Зародження потрійної сполуки  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$  відбулося при 820 К – 870 К, що підтверджується відповідними рефlekсами на рентгенограмі, що являють собою суцільні лінії. Утворення твердорозчинного силіциду  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$ , пояснюється емпіричним правилом Юм-Розері. За цим правилом, для подвійних сплавів, два елементи розчинні один в одному, якщо вони мають однакову кристалографічну структуру і параметри їх ґраток відрізняються не



більш, ніж на 15 %. Платина, взаємодіє з кремнієм з утворенням силіциду PtSi, який має таку ж кристалографічну структуру, як і NiSi, який утворюється далі, тобто орторомбічну типу MnP, що належить просторовій групі  $Pnma$ . Оскільки NiSi і PtSi мають однакові кристалографічні структури і різниця в параметрах їх ґраток знаходиться в межах 15 %, то може утворюватися псевдобінарний твердий розчин NiSi-PtSi за всією областю концентрацій. Сталі кристалічної ґратки потрійної сполуки змінюються лінійно із зміною концентрації платини від сталих ґратки NiSi до сталих ґратки PtSi.

Потрійний силіцид можливо співіснує разом з моносиліцидом NiSi. Після відпалу 870 K формується потрійний силіцид  $Ni_xPt_{1-x}Si$ , що має дрібнозернисту полікристалічну структуру (рис. 3.4 б).

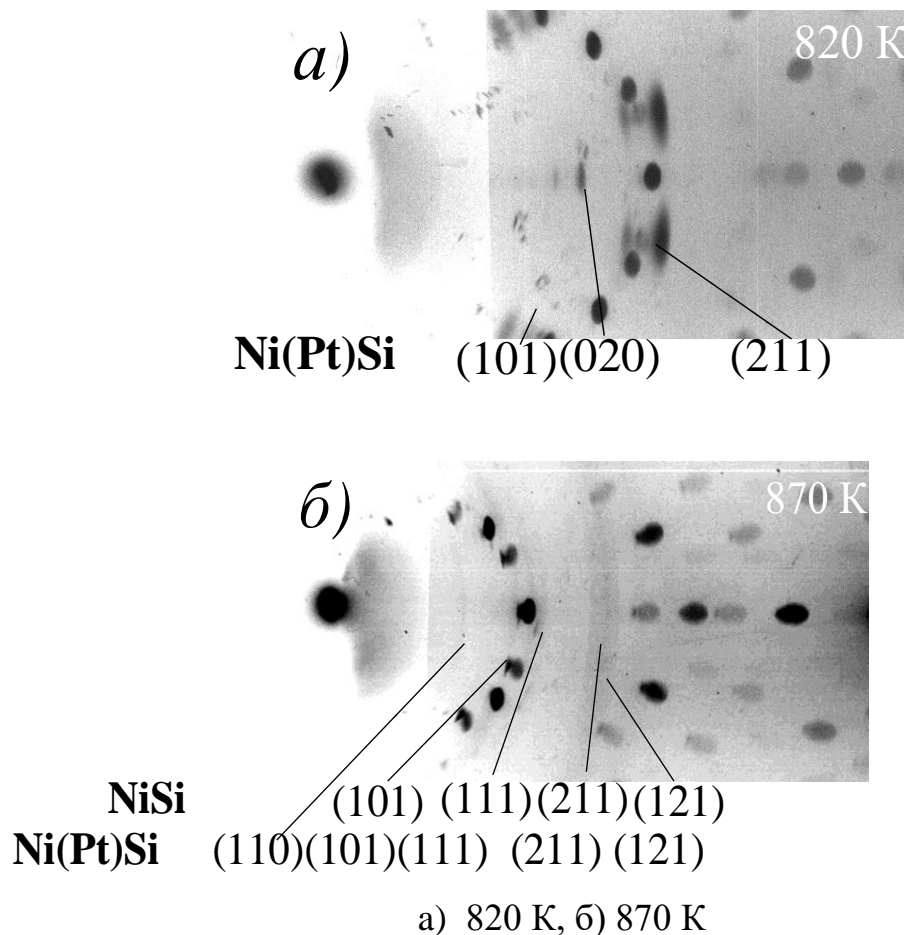


Рисунок 3.4 – Рентгенограми НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалів в азоті; випромінення  $Co\ k_\alpha$

Підвищення температури відпалу до 920 К знову супроводжується ростом текстурованої фази потрійного силіциду  $\text{Ni(Pt)Si}$ , який залишається термічно стабільним до температури 1120 К (рис. 3.5 – 3.6).

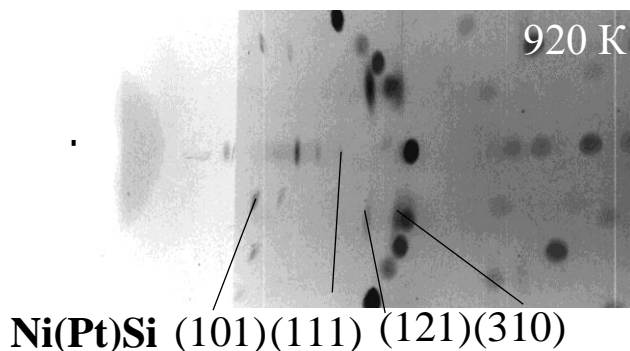


Рисунок 3.5 – Рентгенограма НПК  $\text{Ni(30 нм)/Pt/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  після відпалу в азоті при 920 К

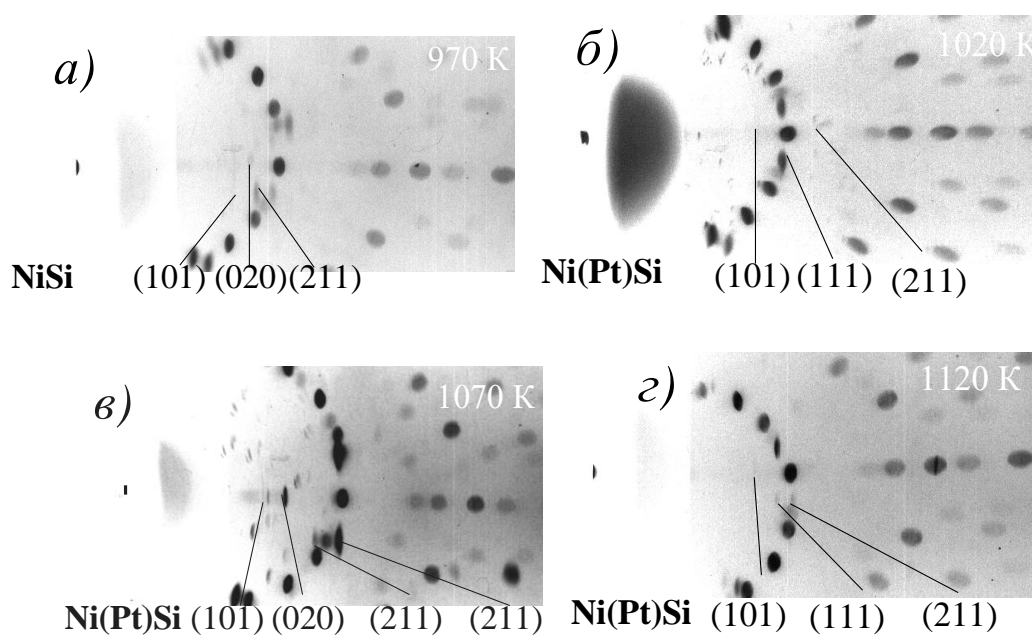


Рисунок 3.6 – Рентгенограми НПК  $\text{Ni/Pt(6 нм)/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  після відпалів в азоті; випромінення  $\text{Co } k_{\alpha}$

На рисунку 3.7 представлено рентгенограму від зразка відпаленого при 1170 К. При цій температурі починається перетворення силіциду  $\text{NiSi}$  в кінцеву

фазу  $\text{NiSi}_2$ . Після відпалу за температури 1170 K в НПК з товщиною Pt 6 нм, існує дисиліцид нікелю  $\text{NiSi}_2$  та силіцид платини  $\text{PtSi}$ , котрий рівномірно розподілений в об'ємі плівкової композиції.

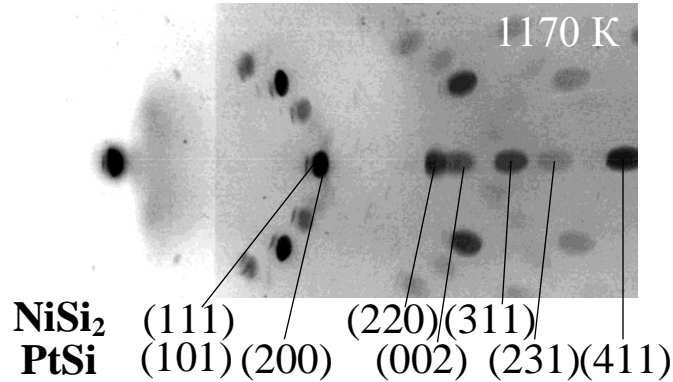


Рисунок 3.7 – Рентгенограма НПК  $\text{Ni/Pt(6 нм)/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  після відпалу в азоті при 1170 K, випромінення  $\text{Co } k_{\alpha}$

3.1.2 Фазові перетворення в НПК  $\text{Ni(30 нм)/Pt(6 нм)/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  при відпалі у вакуумі

За даними рентгеноструктурного аналізу зразків НПК  $\text{Ni(30 нм)/Pt(6 нм)/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  після осадження яких-небудь фазових перетворень не спостерігаємо, на дифрактограмі зразка присутні рефлекси від плівок нікелю та платини (рис. 3.8)

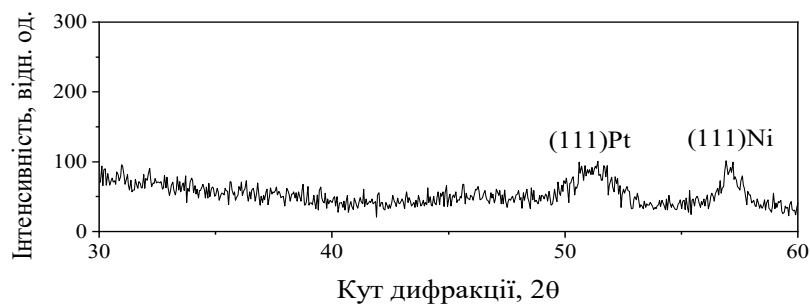


Рисунок 3.8 – Дифрактограма зразка НПК  $\text{Ni(30 нм)/Pt/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  (після осадження,  $\text{Fe } k_{\alpha}$ )

Після відпалу при температурі 770 К (рис. 3.9) утворюється твердий розчин силіцидів Pt та Ni – Ni(Pt)Si та залишається невелика кількість Pt, що не встигла прореагувати з кремнієм.



Рисунок 3.9 – Дифрактограма зразка НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу в вакуумі (T = 770 К, Fe k<sub>α</sub>)

Зі збільшенням температури до 870 К (рис.3.10) утворюється твердий розчин силіциду Ni(Pt)Si вздовж всього шару металічної плівки.

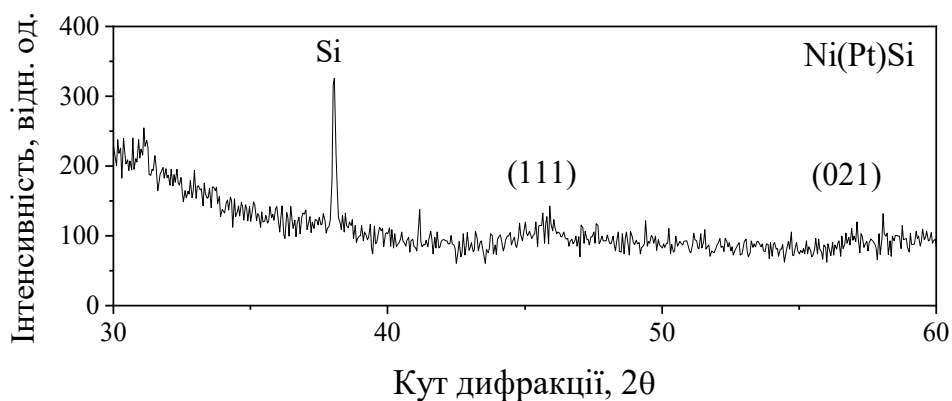


Рисунок 3.10 – Дифрактограма зразка НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу в вакуумі (T = 870 К, Fe k<sub>α</sub>)

Зі збільшенням температури до 920 К (рис.3.11) дифракційна картина майже не змінюється.

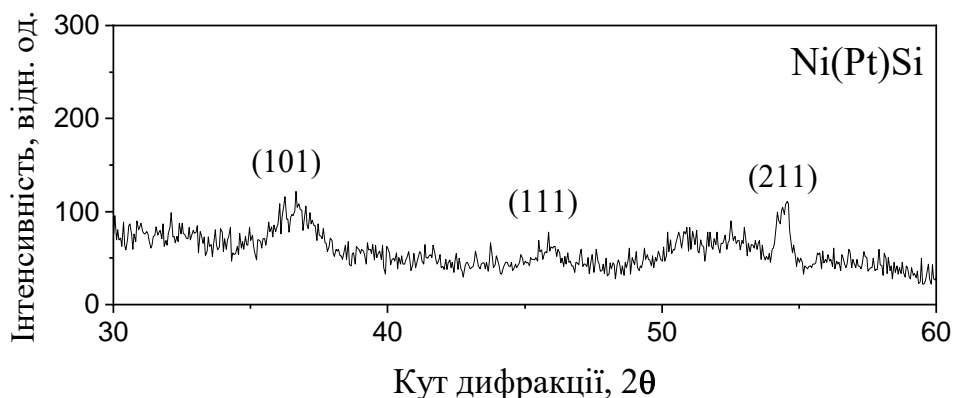


Рисунок 3.11 – Дифрактограма зразка НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>сп</sub>/Si(001) після відпалу в вакуумі (T =920 К, Fe k<sub>α</sub>)

Процеси дифузійного фазоутворення супроводжуються зниженням електроопору внаслідок утворення текстурованого силіциду Ni(Pt)Si.

Зі збільшенням температури відпалу 1070 К (рис.3.12) фазовий склад НПК не змінюється, що підтверджується низьким значенням електроопору. NiSi залишається стабільним до температури відпалу 1170 К (рис. 3.13, 3.14).

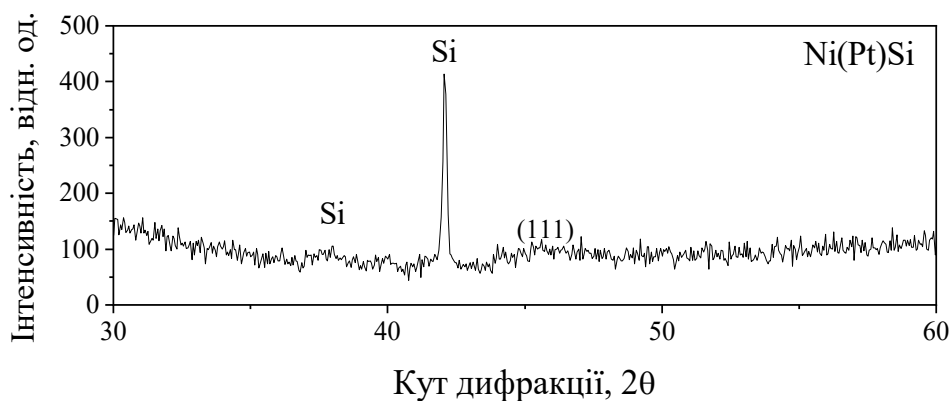


Рисунок 3.12 – Дифрактограма зразка НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>сп</sub>/Si(001) після відпалу в вакуумі (T =1070 К, Fe k<sub>α</sub>)

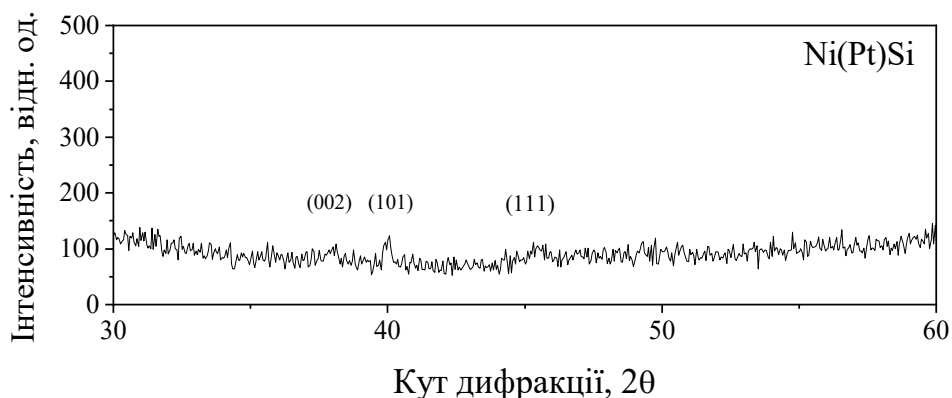


Рисунок 3.13 – Дифрактограма зразка НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу в вакуумі (T =1120 K, Fe k<sub>α</sub>)

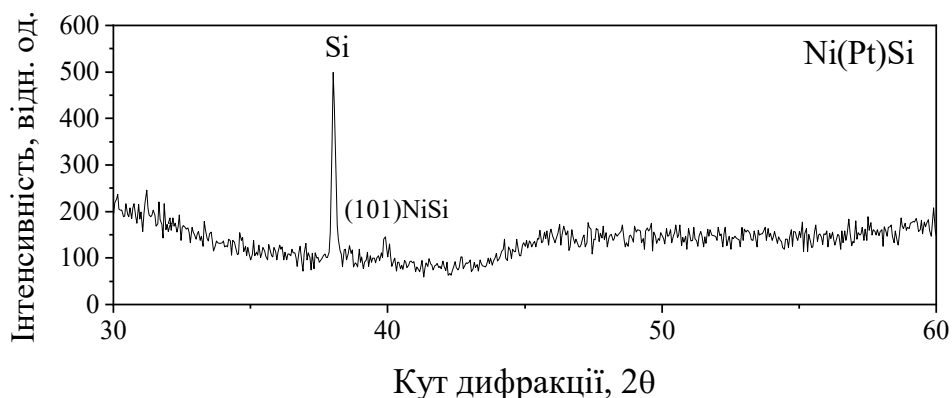


Рисунок 3.14– Дифрактограма зразка НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу в вакуумі (T =1170 K, Fe k<sub>α</sub>)

### 3.2 Пошаровий хімічний аналіз НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалів в азоті

Для НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після осадження отримано концентраційний профіль розподілу елементів по товщині, на якому має місце пошаровий розподіл осаджених металів - платини і нікелю (рис. 3.15). Дифузії атомів Ni, Pt, Si за температури осадження не спостерігається.

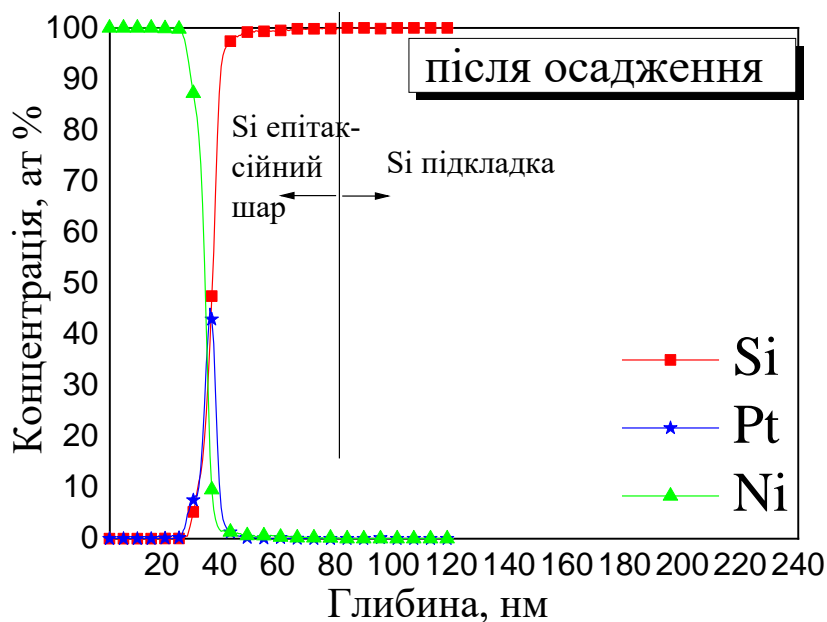


Рисунок 3.15 – Концентраційний розподіл елементів в НПК  
Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після осадження

Відпал НПК за температури 720 К супроводжується початком утворення силіцидної фази, на що вказує поява сходинок на концентраційному профілі. Рентгенографічно виявлено, що за температури відпалу 720 К формуються силіциди NiSi та PtSi, що свідчить про повну взаємодифузію атомів Ni, Pt та Si. Твердотільні реакції відбулися по всій товщині зразка. На це вказує форма профілів концентраційного розподілу елементів Ni, Pt, Si. У вигляді полички. Розташування концентраційних поличок для Ni, Pt одна під одною вказує на утворення в зразку фази NiSi, в якій рівномірно розташовані атоми Pt.

По концентраційному розподілу елементів металів і кремнію можна розрахувати товщину силіцидної плівки, що утворилася з силіцидів NiSi і PtSi, вона складає приблизно 80 нм – 82 нм (рис. 3.16).

Відпал при 920 К не змінив товщину силіцидної плівки (рис. 3.17). Це свідчить про те, що фазовий склад в НПК не змінився. Але за даної температури відпалу фази NiSi та PtSi взаємно розчинні одна в одній, що дозволяє сформуватися твердому розчину NiSi-PtSi уздовж всієї області концентрацій, на відміну від попереднього випадку (відпал при 720 К), де NiSi

та PtSi – це окремі силіцидні шари, з товщиною силічної плівки 70,2 нм та 11,8 нм, відповідно.

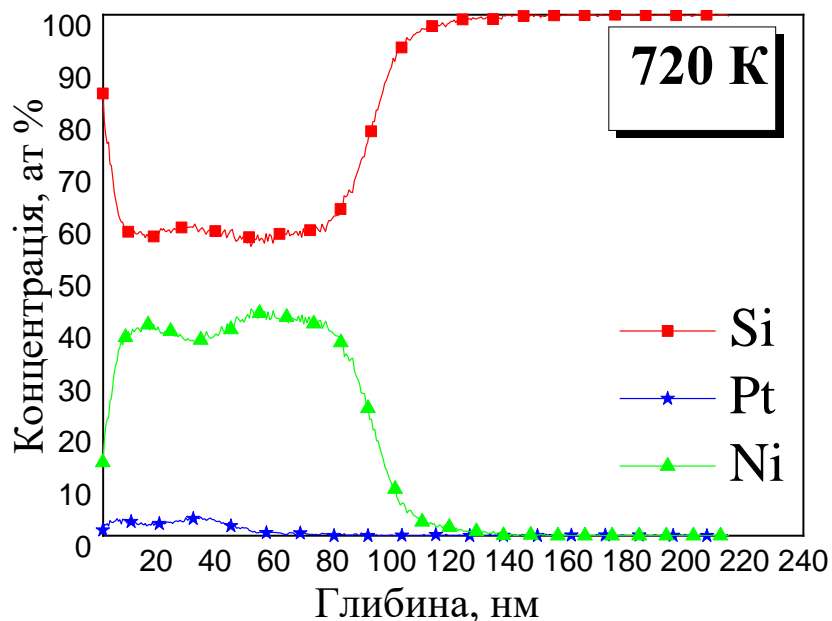


Рисунок 3.16 – Концентраційний розподіл елементів в НПК  
Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу в азоті при 720 К

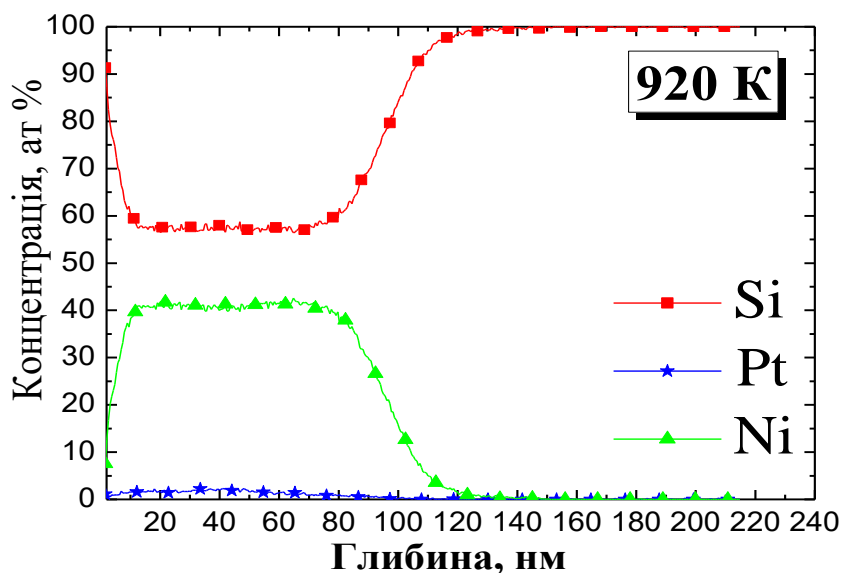


Рисунок 3.17 – Концентраційний розподіл елементів в НПК  
Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу в азоті при 920 К

Останній відпал НПК Ni/Pt/Si<sub>еп</sub>/Si(001) при температурі 1170 К (рис. 3.18) за результатами МСВН свідчить про повне перетворення NiSi в високоомний



дисиліцид  $\text{NiSi}_2$ , товщина якого приблизно 110 нм, а силіцид платини  $\text{PtSi}$  рівномірно розподілений по об'єму плівкової композиції.

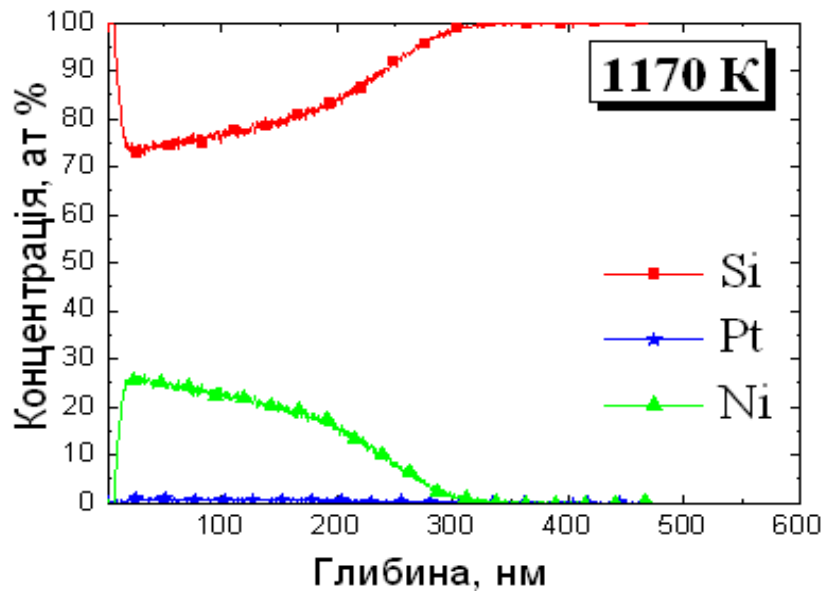
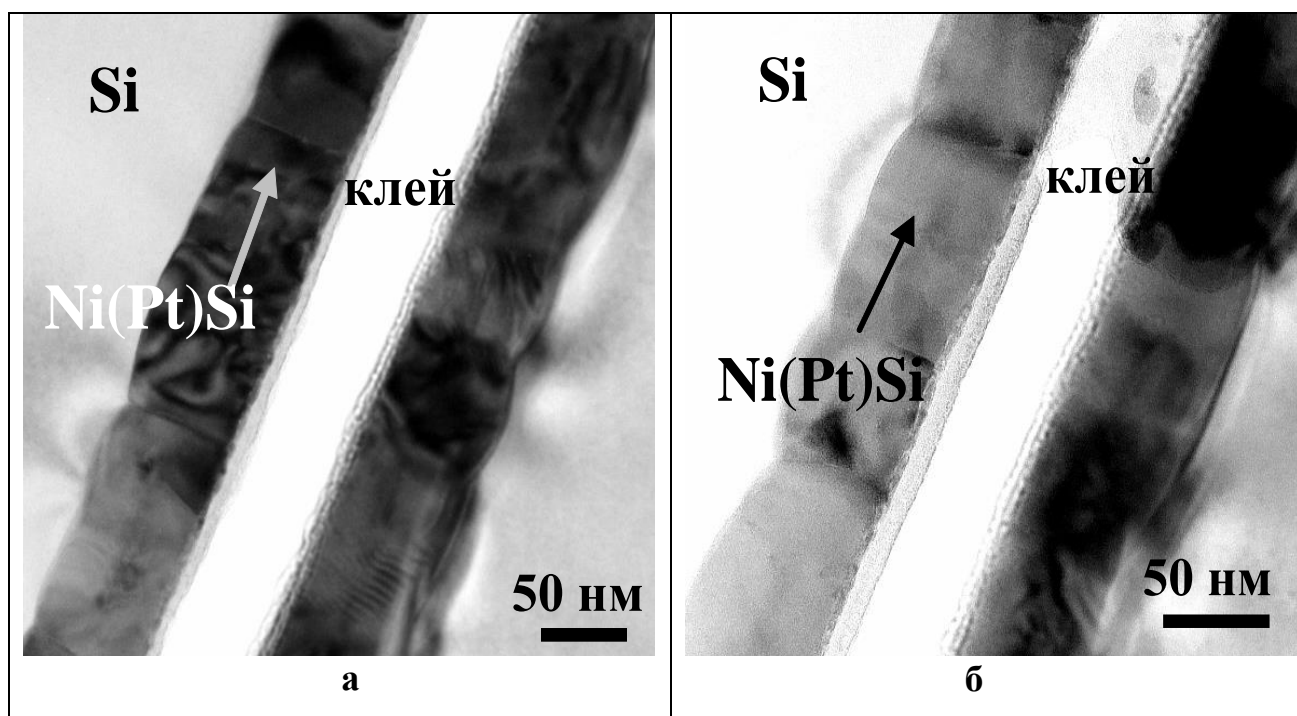


Рисунок 3.18 – Концентраційний розподіл елементів в НПК  
 $\text{Ni/Pt(6 нм)/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  після відпалу в азоті при 1170 K

### 3.3 Просвічуюча електронна мікроскопія поперечних перерізів

Поверхня розділу між двома реакційними шарами  $\text{Ni(Pt)Si}$  і  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$  (товщини  $\sim 70$  нм – 74 нм і 10 нм – 12 нм) гладка, так як і між шаром  $\text{Ni(Pt)Si}$  і кремнієм підкладки. На рис. 3.19 зображено електронно – мікроскопічні зображення поперечного перерізу НПК  $\text{Ni/Pt(6 нм)/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$ .

За результатами енерго-дисперсійного хімічного аналізу шар  $\text{Ni(Pt)Si}$  в НПК  $\text{Ni/Pt(6 нм)/Si}_{\text{еп}}/\text{Si(001)}$  містить 4,78 ат.%. Pt (рис. 3.20). Вся інша платина розподілена в шарі  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$ . Оскільки верхній шар  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$  дуже тонкий, то неможливо було отримати його хімічний склад, але імовірно шар  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$  збагачений платиною. За результатами рентгеноструктурного фазового аналізу, НПК з товщиною шару Pt 6 нм знаходиться в текстурованому стані. Текстуровані лінії на рентгенограмі дає шар  $\text{Ni(Pt)Si}$ , що може свідчити про великі зерна в цьому шарі (рис. 3.19).



а)  $\times 100000$ ; б)  $\times 120000$ .

Рисунок 3.19 – Електронно - мікроскопічні зображення поперечного перерізу НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу при 920 К, 30 с:

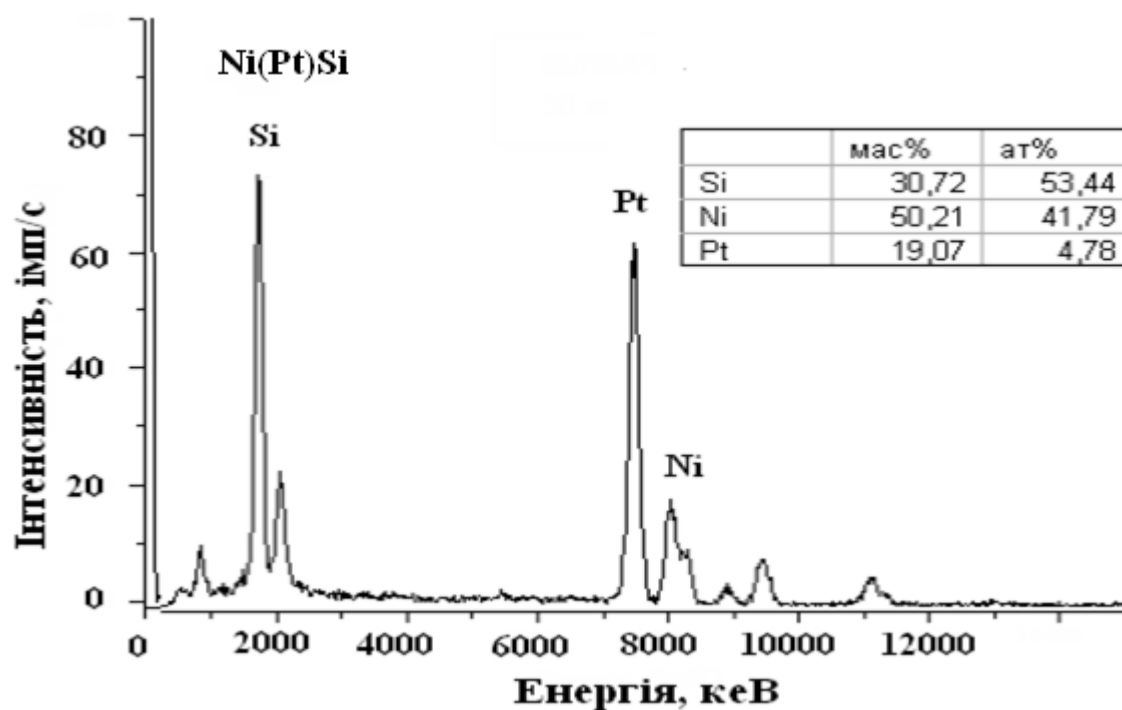


Рисунок 3.20 – Енерго-дисперсійний аналіз хімічного складу шару Ni(Pt)Si в НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу при 920 К, 30 с.

### 3.4 Резистометричний аналіз в НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) при відпалі в азоті та вакуумі

Залежність електроопору зразків НПК Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) від температури відпалу у вакуумі і в азоті представлена на рис. 3.21. Після низькотемпературного відпалу при 770 К електроопір зразків відпалених в азоті НПК знижується до постійного значення, яке спостерігається при двох інтервалах температур відпалу (770-870) К і (970-1120) К. Таке низьке значення електроопору пов'язане з утворенням текстурованої фази NiSi, фаза PtSi також знаходиться в текстурованому стані. При збільшенні температури відпалу йде різке зростання опору що пояснюється утворенням фази NiSi<sub>2</sub>.

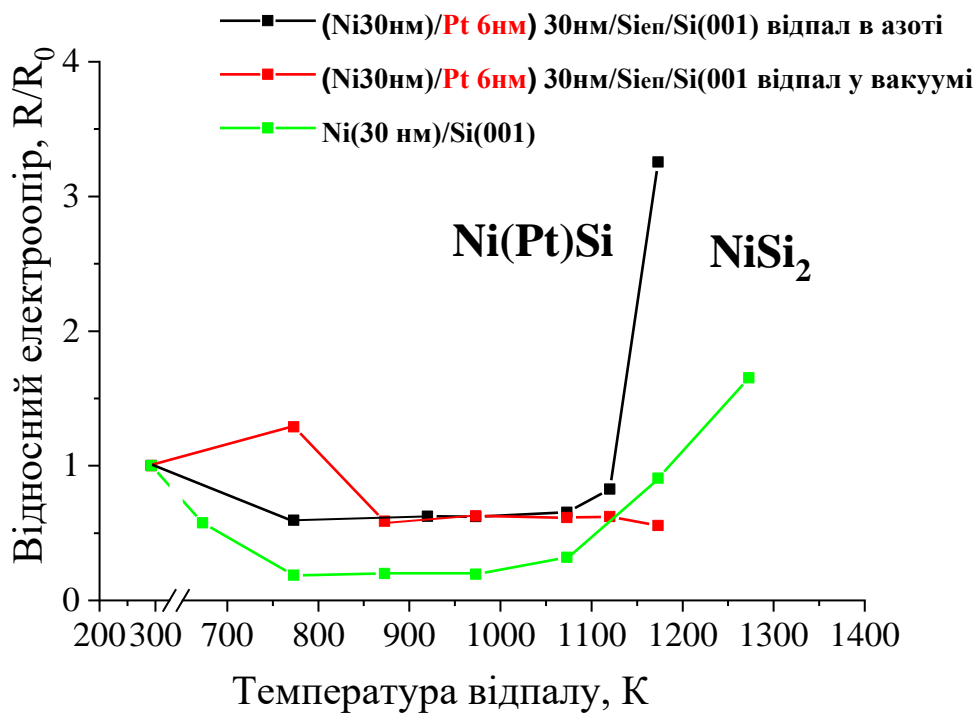


Рисунок 3.21 – Залежність електроопору НПК

Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) від температури відпалу у вакуумі і в азоті

Після низькотемпературного відпалу у вакуумі при інтервалі (770-920) К спостерігається збільшення електроопору, яке визване зміною морфології поверхні внаслідок утворення потрійного силіциду Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>Si. При збільшенні температури відпалу значення електроопору зменшується внаслідок утворення

фази NiSi. Відпал у вакуумі зміщує існування фази NiSi до більших температур.

### 3.5 Розрахунок вільної енергії Гіббса

Значення розрахунків ентропії та ентальпії для різних фаз НПК при різних температурах представлено в таблиці 3.1. Розрахунок див. Додаток А.

Таблиця 3.1 – Результати зміни ентальпії та ентропії

Фаза	Температура, К	Ентальпія $\Delta H$ , Дж/моль	Ентропія $\Delta G$ , Дж/моль
Si	1120	21000,4	-36657,2
Si	1170	22422,3	-39283,5
NiSi	1120	-43212,63	-170509,03
NiSi	1170	-40993,2	-176713,2
NiSi <sub>2</sub>	1120	-21724,53	-209738,13
NiSi <sub>2</sub>	1170	-17377,9	-218277

Зміна вільної енергії Гіббса  $\Delta G_0$  під час реакції  $NiSi + Si \rightarrow NiSi_2$ :

$$\Delta G_0 = G_{NiSi_2} - G_{Si} - G_{NiSi} \quad (3.1)$$

Для 1120 К

$$\Delta G_0 = -218277 - (-176713 - 39284) = -2572 \text{ Дж / моль}$$

Для 1170 К

$$\Delta G_0 = -218277 - (-176713 - 39284) = -2280 \text{ Дж / моль}$$

Критичний радіус зародкоутворення:

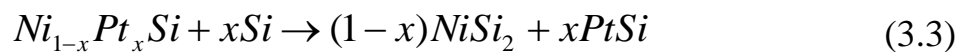
$$r^* = \frac{2b\Delta\sigma_s}{3a|\Delta G_v|} \quad (3.2)$$

де,  $\Delta\sigma_s$  – зміну енергії поверхні розділу на одиницю площі;

$\Delta G_v$  – зміна вільної енергії Гіббса в одиниці об'єму нових фаз для реакції;

а і b – константи, які залежать від форми зародків.

Взявши  $\Delta\sigma_s$  порядку  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>, ми оцінюємо, що критичний радіус зародкоутворення  $r^*$  для NiSi<sup>2</sup> в реакції порядку декількох нанометрів. При формуванні твердого розчину Ni(Pt)Si, в нашому випадку, реакція утворення NiSi<sub>2</sub> змінюється:



У порівнянні з рівністю (2.4), нова фаза PtSi супроводжує формування NiSi<sub>2</sub> в рівності (3.1). Це буде призводити до нових фазових кордонів і збільшенню  $\Delta\sigma_s$  в реакції. З іншого боку, передбачуване формування твердого розчину Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si викликає відносно велике зменшення вільної енергії Гіббса фази NiSi, оскільки NiSi і PtSi можуть формувати твердий розчин в повному діапазоні концентрацій.

При грубій оцінці, ми припускаємо утворення ідеального розчину NiSi і PtSi в твердому розчині Ni(Pt)Si і тільки розглядаємо вплив ентропії змішання на зміну вільної енергії Гіббса в реакції (3.1) в порівнянні з (2.4). При цих припущеннях, вільна енергія Гіббса Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>Si виглядає:

$$\Delta G^f (Ni_{1-x}Pt_xSi) = (1-x)G^f (NiSi) + xG^f (PtSi) - T\Delta S_{зміш} \quad (3.4)$$

де ентропія змішання  $\Delta S_{зміш}$  представляється виразом:

$$\Delta S_{\text{зміш}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (3.5)$$

де  $(1-x)$  – повна атомна частка  $\text{Ni}$ ,

$x$  – повна атомна частка  $\text{Pt}$ .

В нашому випадку приймаємо до уваги вихідні товщини плівок  $\text{Ni}$  – 30 нм и  $\text{Pt}$  – 6 нм, може бути розрахований атомний відсоток  $\text{Pt}$  в твердому розчині  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$ :

$$x = \frac{\frac{6}{43,76}}{\frac{30}{43,76} + \frac{6}{60,38}} = \frac{0,099}{0,686 + 0,099} = 0,126$$

$\text{Pt}$  в твердому розчині  $\sim 12,6\%$ .

Розрахуємо ентропію змішування, яку отримаємо при додаванні шару платини 6 нм між нікелем та кремнієм  $x$  ат.%  $\text{Pt}$  (де  $x = 12,6$  ат. %) по формулі 3.5.

При проміжному шарі 6 нм платини (12,6 %  $\text{Pt}$ ):

$$\Delta S_{\text{зміш}} = -8,314 \cdot [0,126 \cdot \ln 0,126 + 0,874 \cdot \ln 0,874] = 2,288 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$$

Тому ми можемо вирахувати, зміну вільної енергії Гіббса:

$$\Delta S_{\text{зміш}} T = 2,288 \cdot 1120 = 2562,6 \text{ Дж}/\text{моль}$$

$$\Delta S_{\text{зміш}} T = 2,288 \cdot 1170 = 2677 \text{ Дж}/\text{моль}$$

Для 6 нм платини:

$$\Delta G_1 = (1 - 0,126) \Delta G_0 + 1120 \Delta S_{\text{зміш}} = 0,874 \cdot (-2572) + 2562,6 = 314 \text{ Дж}/\text{моль}$$

$$\Delta G_1 = (1 - 0,126) \Delta G_0 + 1170 \Delta S_{\text{зміш}} = 0,874 \cdot (-2280) + 2667 = 674 \text{ Дж}/\text{моль}$$

Визначено, що  $T\Delta S_{\text{зміш}}$  для вмісту платини 6 нм є 2677 Дж/моль та її значення є одного порядку величини  $\Delta G_0$ . Це веде до значного зменшення рушійної сили переходу NiSi в NiSi<sub>2</sub>. У даних розрахунках ми нехтуємо формуванням границь Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si які можуть виникати при майбутньому зниженні у вільній енергії твердого розчину. При утворенні Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si зменшується  $|\Delta G|$  переходу NiSi в NiSi<sub>2</sub>. Тому існування твердого розчину Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si збільшує зміну поверхневої енергії і зменшує абсолютну величину зміни вільної енергії Гіббса для переходу NiSi в NiSi<sub>2</sub>.

### 3.6 Розрахунок термічних напружень в шарах Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001)

У таблиці 3.2 представлено властивості елементів НПК.

Таблиця 3.2 – Значення коефіцієнтів термічного розширення  $\alpha_i$ , модулів Юнга E та коефіцієнтів Пуассона  $\mu$  підкладки та шарів плівкових композицій

Шар	Коефіцієнт термічного розширення, $\alpha_i, 1 \cdot 10^{-6}$	Модуль Юнга, E, ГПа	Коефіцієнт Пуассона, $\mu$
Підкладка, Si	3,82	131	0,27
Ni	13,5	210	0,31
Pt	8,92	168	0,39

Напруження в підкладці кремнію Si (001) розраховуємо за формулою:

$$\sigma_{Si} = \frac{E_0 \cdot \Delta T (E_1 \cdot x_1 (\alpha_1 - \alpha_0) + E_2 \cdot x_2 (\alpha_2 - \alpha_0))}{(1 - \mu_0) \cdot (E_0 \cdot x_0 + E_1 \cdot x_1 + E_2 \cdot x_2)} \quad (3.6)$$

$$\sigma_{Si} = \frac{131 \cdot 45 \cdot (168 \cdot 6 \cdot (8,92 - 3,82) + 210 \cdot 30(13,5 - 3,82))}{(1 - 0,3) \cdot (131 \cdot 300000 + 210 \cdot 30 + 168 \cdot 6)} = 0,014 \text{ МПа}$$

Позитивне значення свідчить про розтягуючі напруження в приповерхневому шарі підкладки.

Далі розрахуємо напруження в шарах Ni з проміжним шаром Pt та без, використовуючи значення напруження у підкладці кремнію, розраховані вище, за допомогою наступних рівнянь:

$$\sigma_{Ni} = \frac{E_{Ni}}{1-\mu_{Ni}} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (3.7)$$

$$\alpha_{Si} \cdot \Delta T + \frac{\sigma_{Si}}{E_{Si}} \cdot (1 - 0,3) = \alpha_{Ni} \cdot \Delta T + \frac{\sigma_{Ni}}{E_{Ni}} \cdot (1 - 0,3), \quad (3.8)$$

$$\sigma_{Ni} = -130 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{Ni/Pt} = -129,78 \text{ МПа}$$

Результати вимірювання термічних напружень показують, що додавання Pt зменшує напруження у шарі Ni в НПК.

### 3.7 Висновки до розділу 3

1. Роль атмосфери відпалу проявляється в більш високотемпературному формуванні NiSi та стабілізації його до більш високої температури (1170 K) при відпалі у вакуумі НПК у порівнянні з НПК відпалених у азоті. Можна припустити, що це пов'язано з тим, що кисень і вуглець із залишкової атмосфери відпалу, дифундуючи в плівку, уповільнюють процеси сіліцидоутворення.

2. Встановлено, що додавання платини зменшує рівень стискаючих механічних напружень у плівці нікелю, що призводить до підвищення температури формування моносиліциду нікелю при подальших відпалах у вакуумі та азоті.

3. Показано, що у плівках Ni/Pt(6нм)/Siеп/Si(001) після відпалу в азоті при 770 K формується потрібний силіцид Ni(Pt)Si, який термічно стабільний до температури 1120 K.

4. На підставі розрахунків змін вільних енергій в ході перебігу твердотільних реакцій формування силіцидних фаз, встановлено, що



підвищення термічної стійкості NiSi пов'язано зі значним зменшенням рушійної сили фазового переходу NiSi в NiSi<sub>2</sub> за рахунок існування твердого розчину Ni(Pt)Si. Додавання проміжного шару платини в НПК веде до значного збільшення критичного радіуса зародка NiSi<sub>2</sub> та зменшення  $|\Delta G|$  переходу NiSi в NiSi<sub>2</sub> за рахунок позитивного внеску  $\Delta S_{\text{mix}}T$ , який збільшується при температурах відпалу при 1120 К та 1170 К від 2562,6 Дж/моль до 2677 Дж/моль для шару Pt 6 нм.

## 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Метою розділу є аналіз шкідливих та небезпечних факторів, які можуть викликати небезпеку ураження організму, умов, що можуть призвести до травмування в процесі дослідження фазоутворення в нанорозмірних плівках  $\text{Ni/Pt(6nm)/Si}_{\text{ep}}/\text{Si(001)}$ , а також розробка заходів спрямованих на усунення цих факторів.

Під час аналізу умов праці в даній магістерській роботі необхідно розглянути наступні виробничі чинники, що впливають на працездатність: план робочого приміщення, мікроклімат, освітлення, шум, вібрації, опромінення, електрична та пожежна безпека.

### 4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

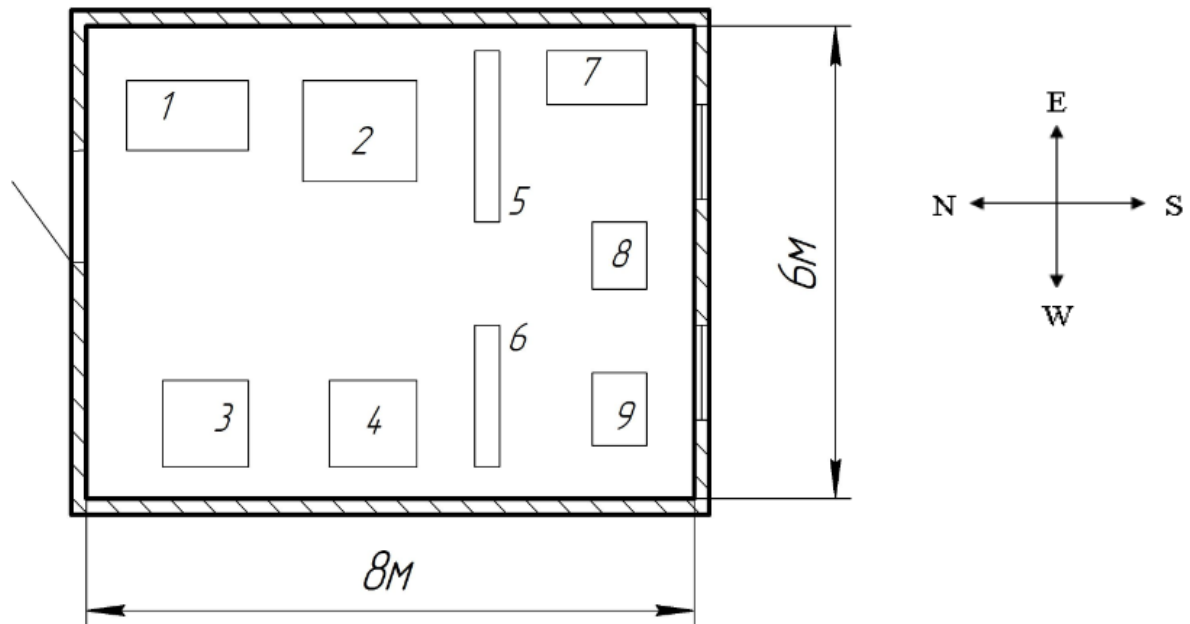
У цьому розділі розглядається параметри приміщення, де проводилися роботи, їх санітарні норми мікроклімату, виконується аналіз освітлення, наводиться короткий опис наявних та допустимих рівнів шуму та вібрації, робиться оцінка рівня небезпеки й шкідливості виробничого процесу

#### 4.1.1 Аналіз параметрів та мікроклімату приміщення

Науково-дослідницька робота була проведена на кафедрі фізико-технічних технологій КПІ ім. Ігоря Сікорського в лабораторії електронографії № 403, на 4 поверсі, корпус № 19.

Загальна площа лабораторії, в якій працює три людини, складає  $48 \text{ м}^2$ , об'єм  $182 \text{ м}^3$ . Площа, відведена на одну людину –  $16 \text{ м}^2$ , об'єм  $\sim 60,7 \text{ м}^3$ . Площа та об'єм приміщення лабораторії відповідає нормам ДСан ПіН 3.32 – 007 – 98, де вказано, що на одну людину повинно приходиться не менше  $6 \text{ м}^2$  площі та  $20 \text{ м}^3$  об'єму [33].

На рис. 4.1 зображено план-схему робочого приміщення з позначеними робочими місцями та обладнанням.



1 – електронограф ЕМР – 100; 2 – електронний мікроскоп *ЕМВ – 100Л*; 3, 4 – вакуумний універсальний пост ВУП-5М; 5 – шафа для інструментів; 6 – книжкова шафа; 7 – стіл письмовий; 8 – комп’ютер; 9 – комп’ютер

Рисунок 4.1 – Схема лабораторії, в якій проводилися дослідження

Для забезпечення оптимальних умов мікроклімату “Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень” ДСН 3.3.6.042-99 встановлюють оптимальні і допустимі температуру, відносну вологість та швидкість руху повітря в робочій зоні в залежності від пори року та категорії важкості робіт [34]. Розрізняють категорії робіт за важкістю: Легка Іа, Легка Іб, Середньої важкості Іа, Середньої важкості Іб, Важка ІІІ.

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 проведене дослідження відповідає категорії І б. Дана категорія передбачає легкі фізичні роботи до 150 ккал/год, які супроводжуються деяким фізичним навантаженням та виконуються сидячи, стоячи і роботи пов’язані з ходьбою. Результати дослідження та оптимальні нормовані величини параметрів мікроклімату в робочій зоні приміщення лабораторії № 403 наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Мікроклімат лабораторії № 403

Період року	Категорія Робіт	Температура, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Факт.	Опт.	Факт.	Опт.	Факт.	Опт.
Холодний	Легка 1 б	22	21-23	60	<60	0,15	0,1
Теплий		23	22-24	55	<60	0,2	0,2

На основі проведених вимірювань можна зробити висновок, що мікроклімат лабораторії 403 відповідає вимогам санітарних норм.

#### 4.1.2 Склад повітря робочої зони

Чистота повітря в лабораторії визначається вмістом пилу і шкідливих речовин. За ГОСТ 12.1.005-88 [35] встановлені гранично допустимі концентрації шкідливих речовин  $q_{пдк}$  (мг/м<sup>3</sup>) в повітрі робочої зони виробничих приміщень. Надходження до повітря робочої зони тієї чи іншої шкідливої речовини залежить від технологічного процесу, сировини, яка використовується, а також від проміжних та кінцевих продуктів.

Оскільки з матеріалами, які використовуються в твердому стані, в даній лабораторії не проводяться процеси шліфування, полірування та травлення, досить часто проводиться вологе прибирання приміщення, то можна сказати, що шкідливі речовини та запиленість приміщення не перевищує допустимих значень

#### 4.1.3 Аналіз освітленості приміщення лабораторії

Правильно підібране освітлення надає нормальні умови для організації робочого процесу. Залежно від джерел світла освітлення може бути природним, що створюється прямими сонячними променями та розсіяним світлом небосхилу; штучним, що створюється електричними джерелами світла, та суміщеним, при якому недостатнє за нормами природне освітлення доповнюється штучним.

Природне в свою чергу поділяється на бічне, верхнє та комбіноване. Штучне освітлення може бути загальним та комбінованим. Загальне освітлення передбачає розміщення світильників у верхній зоні приміщення. Місцеве освітлення створюється світильниками, що концентрують світловий потік безпосереднього на робочих місцях. Комбіноване освітлення складається із загального та місцевого. Одне місцеве освітлення у виробничих приміщеннях використовувати заборонено [36].

Надмірна або недостатня освітленість, нерівномірність освітлення в полі зору втомлює очі, призводить до зниження продуктивності праці; також це може стати причиною розвитку короткозорості, зниження гостроти зору. Надмірна яскравість джерел світла може викликати розлад гостроти зору та головний біль, відблиски від поверхонь можуть спричинити тимчасове засліплення [34]. В лабораторії №403 використовується система суміщеного освітлення – освітлення, при якому в світлий час доби використовується природне та штучне освітлення. При цьому, недостатнє, за умовами зорової роботи, природне освітлення доповнюється штучним, яке задовольняє ДБН В.2.5-28 2006 [36]. Для загального освітлення використовуються люмінесцентні лампи ЛБ-40 (24 одиниці), для місцевого – лампи розжарювання.

#### 4.1.4 Виявлення і аналіз наявності шуму, інфра- та ультразвуку, вібрації

Науково-дослідницька робота виконувалась на установці ВУП-5М, що видає певний шум під час роботи.

Шум – це сукупність звуків різноманітної частоти та інтенсивності, що виникають в результаті ковалентного руху частинок у пружному середовищі. Це один із видів звуку, який називають «небажаним» звуком.

Основними фізичними характеристиками звуку є:

- 1) частота  $f$  (Гц);
- 2) інтенсивність або сила звуку  $I$  (Вт/м<sup>2</sup>);
- 3) звукова потужність  $\omega$  (Вт);
- 4) звуковий тиск  $P$  (Па).

Швидкість поширення звукових хвиль в атмосфері при 20 °С становить 344 м/с. Органи слуху людини сприймають звукові коливання в інтервалі частот від 16 Гц до 20 000 Гц. Але деякі із звуків не сприймаються органами слуху: коливання з частотою менше 16 Гц – інфразвук, з частотою вище 20 000 Гц – ультразвук. Згідно ДСН 3.3.6.037 – 99 [37] допустимі параметри інфра- та ультразвуку наведені в табл. 4.2:

Таблиця 4.2 - Допустимі параметри інфра- та ультразвуку [37]

Інфразвук		
Показники	Допустиме значення	Фактичне значення
2 Гц, 4 Гц, 8 Гц, 16 Гц	Не більше 105 дБ	25 дБ
32 Гц	Не більше 102 дБ	30 дБ
Ультразвук		
11-20 кГц	75-100 дБ	50 дБ
20-100 кГц	Не більше 110 дБ	60 дБ

Мінімальну інтенсивність звуку, яку відчуває людина, називають порогом чутливості. За поріг чутливості беруть звуковий тиск, який дорівнює  $2 \cdot 10^{-5}$  Н/м<sup>2</sup> при стандартній частоті 1000 Гц. При цій частоті, інтенсивність звуку  $I = 10^{-12}$  Вт/м<sup>2</sup>, а відповідний їй тиск  $P = 2 \cdot 10^{-5}$  Па. Максимальна інтенсивність звуку, при якій вухо починає відчувати болючі відчуття, називається порогом болісного відчуття, дорівнює  $10^2$  Вт/м<sup>2</sup>, а відповідний йому звуковий тиск  $P = 2 \cdot 10^2$  Па.

Для зниження небажаного впливу шуму на людину можуть бути використані наступні методи:

- 1) зменшення шуму безпосередньо в джерелах;
- 2) ізоляція джерел шуму засобами звуко – та віброізоляції;
- 3) архітектурно-планувальні рішення, спрямовані на раціональне розміщення технологічного устаткування, машин та механізмів;
- 4) акустичне опрацювання робочих приміщень або застосування засобів

індивідуального захисту.

ДСН 3.3.6.037-99 встановлює основні принципи визначення параметрів шуму виходячи з класифікації приміщень за їх трудовим призначенням та встановлює граничні величини шуму.

Вібрація має механічний вплив на організм людини та може бути причиною порушення його функціонування. Джерелом вібрацій під час виконання магістерської роботи є вакуумний пост ВУП-5м.

## **4.2 Виробничі випромінювання**

Дані про виробничі випромінювання нормуються документом: "Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)" [38].

### **4.2.1 Випромінювання від рентгенівського апаратів**

Дослідження фазових та структурних перетворень в нанорозмірних плівках Pd/Cu/Fe проводилось методами рентгеноструктурного фазового аналізу на рентгенівських апаратах ДРОН-УМ1 і УРС-2.0 що знаходиться в лабораторії 402 і 401 на кафедрі фізики металів.

Рентгенівське випромінювання відноситься до електромагнітного випромінювання (фотонного), яке випромінюється при різкій зміні швидкості електрону. Рентгенівське випромінювання – короткохвильове електромагнітне випромінювання, довжина хвилі якого знаходиться в межах від 0,01 нм до 10 нм. Джерелом рентгенівського випромінювання в лабораторних пристроях є рентгенівська трубка. Випромінювання створюється при зіткненні електронів, що летять від вольфрамового катоду, з анодом. Прискорююча напруга в трубці складає (20-50) кВ.

Рентгенівський дифрактометр є джерелом іонізуючого випромінювання. При закритих шторках вікон та без напруги на рентгенівській трубці дифрактометр є радіаційно-безпечним для обслуговуючого персоналу. Дифрактометр оснащений захисним склом, що містить солі свинцю, яке поглинає рентгенівське випромінювання. Радіаційний захист персоналу повинен

бути організований таким чином, що між працівником та вихідним вікном рентгенівської трубки завжди знаходився захисний екран. Усі працюючі на дифрактометрі, як і на інших рентгенівських апаратах, повинні в обов'язковому порядку пройти інструктаж з техніки безпеки, який здійснює офіційно затверджений для цього фахівець, в лаб. 401 і 402 – це Вербицька Т.І.

Важливим вражаючим фактором іонізуючого випромінювання є іонізація молекул повітря, мікрочастинок та пилу. Потрапляння іонізованих частинок в організм людини може завдати шкоду здоров'ю. Забезпечення безпечних умов праці досягається шляхом використання захисних пристроїв, організацією необхідних організаційно-технічних заходів та суворим виконанням правил техніки безпеки. Організаційно-технічні заходи включають раціональне розташування апаратури та допоміжних пристроїв. Для забезпечення належного захисту працівників від опромінення в залежності від конструкції апаратури та особливостей досліджуваних зразків необхідно проведення наступних заходів:

- 1) визначення за допомогою дозиметрів безпечних зон і зон підвищеної
- 2) небезпеки біля апарату,
- 3) дозиметричний контроль,
- 4) складання робочих інструкцій і правил техніки безпеки,
- 5) заходи щодо ліквідації аварійної обстановки,
- 6) спеціальне навчання і профогляди.

Робота на апаратах з відключеними або знятими захисними пристроями суворо заборонено.

#### 4.2.2 Випромінювання від ЕОМ

Дані про виробниче випромінювання нормуються санітарними нормами та правилами «Гігієнічні вимоги до відеодисплейних терміналів і ПЕОМ і організації роботи» ДСанПіН 3.3.2-007-98 [39].

При роботі з ЕОМ виникає загроза впливу на організм працівника невикористаного рентгенівського випромінювання, ультрафіолетового



випромінення, електростатичного поля.

Для попередження соматичних та генетичних наслідків встановлені норми потужності експозиційної дози рентгенівського випромінення, що має бути менше за  $2,78 \cdot 10^{-2}$  мкР/с (100 мкР/год) на відстані 5 см від будь-якої поверхні яка обернена в сторону працівника. Потужність експозиційної дози рентгенівського випромінення на відстані 5 см від будь-якої поверхні приладу не повинна перевищувати 0,07 мкР/с при 41 годинному робочому тижні.

Враховуючи, що робота більшою частиною проводиться за ЕОМ, запропоновано, щоб час роботи за монітором не перевищував 4 години за зміну, з технологічними перервами.

### 4.3 Розрахунок вентиляції

При проведенні досліджень в лабораторії № 403-19, а саме відпал тонко плівкових композицій у вакуумній камері ВУП-5м, викидів шкідливих речовин майже не відбувалось. За наявності даних про інтенсивність виділення шкідливих речовин в атмосферу приміщення повітрообмін в загальних випадках розраховується за формулою:

$$L = \frac{1000\beta V}{C_{\text{вид.}} - C_{\text{пр}}}, \quad (4-1)$$

де  $V$  – інтенсивність виділення шкідливої речовини в одиницю часу, г/год;

$\beta$  – коефіцієнт нерівномірності розподілу шкідливих речовин в об'ємі приміщення;

$C_{\text{вид.}}$ ,  $C_{\text{пр}}$  – концентрації шкідливих речовин у повітрі, що видаляється (витяжне) і надходить (припливне), мг/м<sup>3</sup>.

Для приміщення де проводилась робота приведені наступні коефіцієнти:

$\beta = 1,2$ ,  $V = 0,1$   $C_{\text{вид.}} = 0,5$  і  $C_{\text{пр}} = 0$ .

Отже, повітрообмін, який має бути в приміщенні становитиме:

$$L = \frac{1000 \cdot 1,2 \cdot 0,1}{0,5} \approx 240 \text{ м}^3/\text{год.}$$

#### 4.4 Електробезпека

Приміщення лабораторії за небезпекою електротравм відноситься до класу приміщень без підвищеної небезпеки згідно до діючих правил побудови електричних пристроїв ПУЕ-2017 [40]. Це сухі приміщення з оптимальною температурою повітря та струмонепровідною підлогою. Електричні пристрої, використані для виконання даної науково-дослідної роботи живляться напругою 220 В (вакуумний універсальний пост ВУП-5М) та 380 В (електронограф ЕМР – 100) з частотою 50 Гц.

Причинами ураження електричним струмом під час виконання трудового процесу є:

- 1) пошкодження ізоляції (наприклад, розплавлений метал) та, як наслідок, доступність до струмоведучих частин обладнання;
- 2) поява напруги на відключених струмоведучих частинах внаслідок помилкового включення установки;
- 3) невиконання або неправильне виконання вимог техніки електробезпеки, неухважність при роботі.

Вплив електричного струму на організм може мати небезпечні для здоров'я людини наслідки і навіть привести до смерті. Імовірність смертельного результату при поразці електричним струмом вище, ніж при інших причинах травматизму.

Основні чинники електричного характеру – це величина струму, що проходить крізь людину, напруга, під яку вона потрапляє, та опір її тіла, рід і частота струму. Гранично допустимий струм через людину при нормальному (неаварійному) режимі роботи електроустановки не повинен перевищувати 0,3 мА для перемінного струму і 1 мА для постійного. Напруга повинна не перевищувати 2.0 В [41].

Причиною можливого ураження електричним струмом можуть стати пробіи на корпусі установки або пошкодження кабелів ізоляції.

В лабораторії для зменшення імовірності ураження електричним струмом правильно виконане захисне заземлення електроустаткування і приладів. Розташування робочих місць таке, що виключається можливість одночасного доторкання до корпусів приладів і електроустаткування.

#### **4.5 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях**

Надзвичайні ситуації класифікують за характером походження, ступенем поширення, розміром людських втрат та матеріальних збитків

Залежно від характеру походження подій, що можуть зумовити виникнення надзвичайних ситуацій, визначають такі їх види:

- 1) техногенного характеру;
- 2) природного характеру;
- 3) соціальні;
- 4) воєнні.

Залежно від обсягів заподіяних надзвичайною ситуацією наслідків, обсягів технічних і матеріальних ресурсів, необхідних для ліквідації, визначаються такі рівні надзвичайних ситуацій:

- 1) державний;
- 2) регіональний;
- 3) місцевий;
- 4) об'єктовий.

Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій – це підготовка та реалізація комплексу правових, соціально-економічних, політичних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та інших заходів, спрямованих на регулювання безпеки, проведення оцінки рівнів ризику, завчасне реагування на загрозу виникнення надзвичайної ситуації на основі даних моніторингу (спостережень), експертизи, досліджень та прогнозів щодо можливого перебігу подій з метою недопущення їх переростання у надзвичайну ситуацію або пом'якшення її можливих наслідків. Зазначені функції запобігання надзвичайним ситуаціям техногенного та природного характеру в нашій країні

виконує Єдина державна система запобігання і реагування на надзвичайні ситуації техногенного і природного характеру, затверджена Постановою Кабінету Міністрів України від 3 серпня 1998 р. № 1198.

Під час виконання науково-дослідницької роботи можливе виникнення наступних надзвичайних ситуацій: пожежі, вибуху, землетрусу, аварії на електроенергетичних системах, раптового руйнування будівлі.

Відповідно до ДСТУ Б В.1.1-36:2016 [42] лабораторія № 409-19 за пожежною безпекою належить до категорії Г, тому що в ній знаходяться негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному чи розплавленому стані, процес обробки котрих супроводжується виділення променевого тепла, іскор та полум'я; горючі гази, рідини та тверді речовини, котрі спалюються чи утилізуються в якості палива та вона одночасно не належить до категорій А, Б.

У випадку пожежі у лабораторії може горіти:

- 1) електроустановки та їхня проводка;
- 2) паркет та штори;
- 3) шафи та паперові документи, що знаходяться в них.

Виникнення пожеж у лабораторії можливо за наступними причинами:

- 1) порушення технологічного режиму;
- 2) несправність електроустаткування;
- 3) необережна поведінка з вогнем;
- 4) ремонт устаткування під час його роботи;
- 5) неправильне користування устаткуванням.

Для запобігання виникнення пожеж необхідно виключити перераховані недоліки і чітко дотримуватись правил протипожежної безпеки, усунути умови виникнення пожежі та мінімізувати її наслідки.

У випадку пожежі на електроустановці, що знаходиться під напругою, полум'я не гаситься водою, а використовується вуглекислотний чи вуглекислотно-брометиловий вогнегасник.

Основними заходами профілактики пожежної безпеки є:

- 1) регулярна перевірка працездатності засобів гасіння пожежі і систем

пожежної сигналізації;

- 2) не допускання паління у непризначених для цього місцях та поблизу легкозаймистих речовин;
- 3) перевірка виправності електричної проводки;
- 4) щорічне випробування опору ізоляції підвищеною напругою близько 500 В;
- 5) обережне відношення з легкозаймистими речовинами.

#### 4.5.1 Пожежна безпека

Відповідно до НАПБ Б.07.005-86 лабораторія за пожежною безпекою належить до категорії В, тому що в ній знаходяться тверді та важкогорючі матеріали [43].

У випадку пожежі у лабораторії може горіти:

- 1) паркет та штори;
- 2) шафи та паперові документи, що знаходяться в них;
- 3) електроустановки та їхня проводка.

Виникнення пожеж у лабораторії можливо за наступними причинами:

- 1) порушення технологічного режиму;
- 2) несправність електроустаткування;
- 3) ремонт устаткування на ходу;
- 4) необережне звертання з вогнем;
- 5) неправильне користування устаткуванням.

Для запобігання пожеж необхідно виключити перераховані недоліки і строго дотримуватись правил протипожежної безпеки, усунути умови виникнення та мінімізувати її наслідки.

На випадок пожежі в лабораторії є водопровід, вогнегасник вуглекисотно-брометиловий ОУБ-3, а на сходових клітках і в коридорах шухляди з піском, вогнегасники ОХП-10, ОП-1Б, пожежні крани. Приміщення обладнане пожежною сигналізацією автоматичної дії комбінованого типу (оповісник КИ-1). Також в корпусі є план евакуації (рис.4.2).

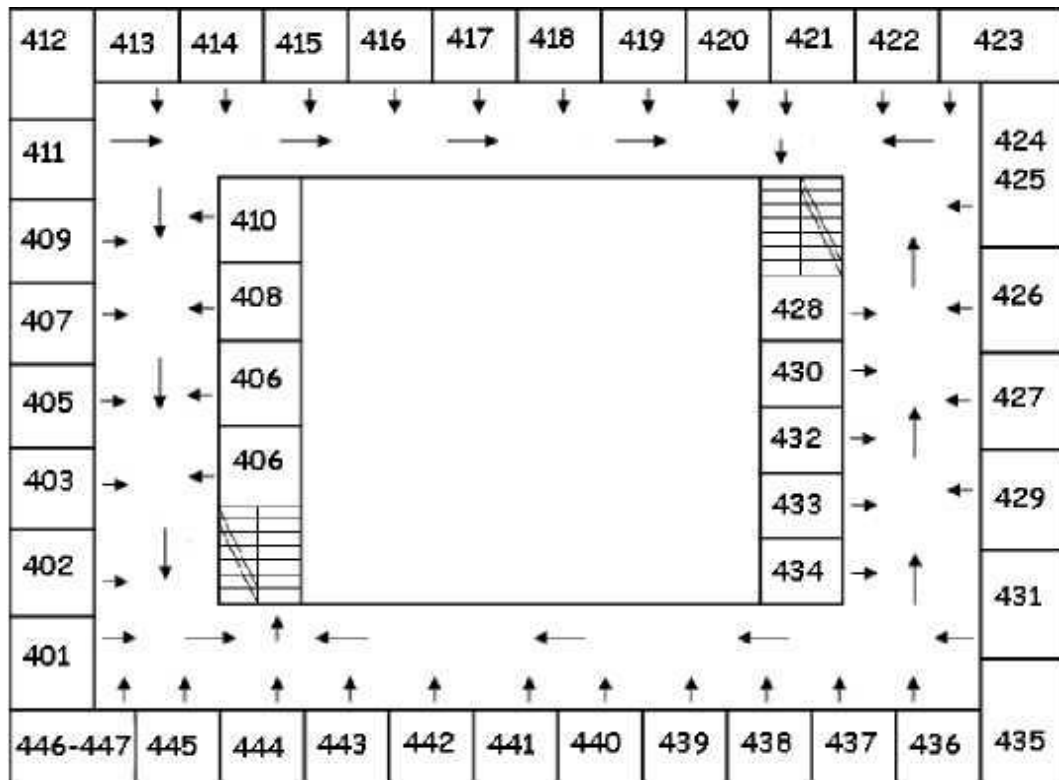


Рисунок 4.2 – План евакуації під час пожежі

#### 4.5.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

У випадку потрапляння кого-небудь під напругу, необхідно відключити електродуговий агрегат від мережі, покласти потерпілого на дерев'яний настил, підклавши під голову ватник, викликати лікаря за телефоном 103 і, якщо це необхідно, зробити пострадалому штучне дихання.

У випадку загорання електродугового агрегату необхідно відключити рубильник і приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника.

У випадку пробією електричної напруги на корпус електродугового агрегату необхідно відключити рубильник і довести до відома про це майстра або начальника ділянки.

Кожен робітник і службовець, що виявив пожежу або загорання, зобов'язаний:

- 1) викликати до місця пожежі посадових осіб (начальника цеху, ділянки).
- 2) негайно сповістити про це в заводську пожежну охорону за телефоном 101;

3) приступити до гасіння вогню пожежі наявними в цеху (на дільниці) засобами пожежогасіння (вогнегасник, пісок, пожежний кран тощо).

У випадку одержання травми необхідно довести до відома про це майстра, начальника дільниці та звернутися в медпункт [44].

#### **4.6 Висновки до розділу 4**

1. Мікроклімат, освітлення, організація робочого місця в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм. А рівень шуму не перевищує допустимих норм.

## 5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

### 5.1 Актуальність

Розділ має на меті проведення маркетингового аналізу стартап-проекту задля визначення принципової можливості ринкового впровадження, а також можливих напрямів реалізації.

Великого поширення в мікроелектроніці спеціального призначення отримали тонкоплівкові мікросхеми, на основі яких створюються великі інтегральні схеми. Перевагою тонкоплівкової технології є можливість розширення номінальних значень параметрів елементів, а також отримання більш високої точності, стабільності та надійності.

Перспективними для даного стартап-проекту є нанорозмірні плівкові композиції Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>сп</sub>/Si(001) піддані подальшому відпалу у вакуумі та азоті при різних температурах.

Оцінку ринкової спроможності даного матеріалу можна дати лише в обмеженому вигляді, оскільки дослідження структурно-фазового складу, а також властивостей даного плівкового матеріалу досі тривають.

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди користувача
Розробка нових плівкових матеріалів для використання в якості елемента інтегральної схеми	Електроніка та електротехніка	Стабільні властивості (теплова стабільність, низький опір);

### 5.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження

Собівартість науково-дослідної роботи розраховувалась у відповідності з наступними калькуляційними статтями витрат:



- 1) заробітна плата науково-виробничого персоналу;
- 2) єдиний соціальний внесок;
- 3) вартість матеріалів;
- 4) вартість обладнання;
- 5) інші прямі невраховані витрати;
- 6) накладні витрати.

#### 5.2.1 Визначення заробітної плати персоналу

Розрахунок заробітної плати науково-виробничого персоналу базується на визначенні трудомісткості робіт окремих виконавців та їх денної заробітної плати.

Під час проведення науково-дослідної роботи дослідження проводили чотири виконавці: провідний науковий співробітник, старший науковий співробітник, інженер-дослідник та технік. Для КПІ ім. Ігоря Сікорського місячні посадові оклади заробітної плати складають:

- 1) провідного наукового співробітника – 9944 грн.;
- 2) старшого наукового співробітника – 5549 грн.;
- 3) інженера-дослідника – 4148 грн.;
- 4) технік – 3406 грн.

Денна заробітна плата кожного з виконавців визначається як місячна заробітна плата, поділена на середню кількість днів у місяці, враховуючи що кількість робочих днів на тиждень становить 22. Таким чином, величина денної заробітної плати виконавців складає:

- 1) для провідного наукового співробітника – 452 грн.;
- 2) старшого наукового співробітника – 252 грн.;
- 3) інженера-дослідника – 190 грн.;
- 4) технік – 155 грн.

Трудомісткість виконання етапів науково-дослідної роботи наведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Трудомісткість макроетапів виконання науково-дослідної роботи

Макроетапи науково-дослідної роботи	Трудомісткість, люд.-дні			
	Провідний науковий співробітник	Старший науковий співробітник	Інженер-дослідник	Технік
1. Аналіз публікацій за темою	2	7	—	—
2. Обґрунтування мети та напрямів досліджень	2	2	—	—
3. Розробка методики проведення досліджень	3	5	9	—
4.Проведення експерименту:				
4.1 Відпал та резистометрія зразків	—	8	15	7
4.2 Рентгеноструктурний аналіз плівкових композицій	—	2	2	2
4.3 Просвічуюча електронна мікроскопія	—	2	3	4
4.4 Пошаровий хімічний аналіз методом мас-спектрометрії вторинних нейтральних іонів	—	2	4	4
5. Обговорення результатів	6	6	6	—
Всього	13	34	37	15

Величина фонду заробітної плати (ФЗП) обчислюється як сума добутків трудомісткості і денної заробітної плати кожного з виконавців:

$$\text{ФЗП} = 13 \times 452 + 34 \times 252 + 47 \times 190 + 15 \times 155 = 25\,699 \text{ грн.}$$

#### 5.2.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску

Згідно з діючим законодавством єдиний соціальний внесок ( $B_C$ ) складає 22 % від заробітної платні.  $B_C = 0,22 \times 25135 = 5\,653,7$  грн.

#### 5.2.3 Визначення вартості матеріалів

В даній науково-дослідній роботі використовувались зразки Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001). Дані про вартість перелічених матеріалів наведені в табл. 4.3.

Таблиця 5.3 – Вартість основних матеріалів

Найменування	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна, грн.	Сума, грн.
Зразки Ni/Pt(6 нм)/Si <sub>еп</sub> /Si(001)	шт.	18	130	2 340

Транспортно-заготівельні витрати становлять 10 % від вартості матеріалів.

Повна сума витрат на матеріали ( $C_M$ ):  $C_M = 2\,340 \times 1,1 = 2\,574$  грн.

#### 5.2.4 Визначення вартості спеціального обладнання і приладів

Всі дослідження в науково-дослідній роботі виконувались на обладнанні, що наявне в лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського.

#### 5.2.5 Визначення витрат на службові відрядження

Окремі службові відрядження не планувались під час проведення науково-дослідної роботи.

### 5.3.6 Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій

Послуги сторонніх організацій не використовувались під час виконання науково-дослідної роботи. Всі дослідження передбачені даною роботою виконувались в лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського.

### 5.3.7 Визначення інших прямих неврахованих витрат

Інші прямі невраховані витрати ( $C_{\text{інш}}$ ) становлять 10 % від врахованих.

$$C_{\text{інш}} = 0,1 \times (25\,699 + 5\,653,7 + 2\,574) = 3\,392,67 \text{ грн.}$$

### 5.3.8 Визначення накладних витрат

Норматив відрахувань на накладні витрати ( $H_B$ ) для КПІ ім. Ігоря Сікорського встановлений в розмірі 16 % планової суми прямих витрат на виконання науково-дослідної роботи.

$$H_B = 0,16 \times (25\,699 + 5\,653,7 + 2\,574 + 3\,392,67) = 5\,971,09 \text{ грн.}$$

### 5.3.9 Визначення планової кошторисної вартості науково-дослідної роботи

Планова кошторисна вартість науково-дослідної роботи визначається як сума витрат за окремими статтями вартості. Результати визначення вартості наведені у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Планова кошторисна вартість науково-дослідної роботи

Назва калькуляційної статті	Позначення	Сума	
		грн.	%
1	2	3	4
1. Фонд заробітної плати виконавців теми	ФЗП	25 699	59,77
2. Єдиний соціальний внесок	В <sub>С</sub>	5 653,7	13,15

Продовження таблиці 5.4

1	2	3	4
3. Матеріали необхідні для виконання теми	$C_M$	2 340	5,4
4. Спеціальне обладнання для наукових робіт	$C_{об}$	—	—
5. Роботи і послуги сторонніх організацій	$C_{стор}$	—	—
6. Витрати на службові відрядження	$C_{від}$	—	—
7. Інші прямі невраховані витрати	$C_{інш}$	3 392,67	7,8
8. Накладні витрати	$H_B$	5 971,09	13,88
Всього		42 990,46	100

Планова кошторисна вартість проведення науково-дослідної роботи за темою «Розвиток дифузійних процесів і структурнофазові перетворення при низькотемпературній термічній обробці плівкових композицій Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>ср</sub>/Si(001) становить 42 990,46 грн.

В таблиці 5.5 наведено аналіз сильних, слабких та нейтральних сторін проекту у порівнянні з конкурентами.

Виходячи з характеристик наведених у табл. 5.5 можна зробити висновок, що головними техніко-економічними характеристиками, що формують конкурентоспроможність є собівартість плівкових композицій.

На даний момент на світовому ринку виробництва інтегральних мікросхем найбільші компанії це: Asus, MSI, Gigabyte.

Таблиця 5.5 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			
		Даний проект	Конкурент 1 Asus	Конкурент 2 MSI	Конкурент 3 Gigabyte
		Середовище магнітного запису інформації			
1	Собівартість плівкової композиції	Дешевший	Дорожчий	Дорожчий	Дорожчий
		S	W	W	W
2	Вартість експлуатації (споживання енергії)	Стандартна	Стандартна	Стандартна	Стандартна
		N	N	N	N
3	Вартість установки для запису інформації	Менша	Більша	Більша	Більша
		S	N	N	N
4	Намагніченість насичення	Стандартна	Стандартна	Стандартна	Стандартна
		N	N	N	N
5	Екологічність (обсяг відходів)	Витратні матеріали	Витратні матеріали	Витратні матеріали	Витратні матеріали
		W	W	W	W

\* W (слабка сторона), N (нейтральна сторона), S (сильна сторона)

В таблиці 5.6 представлені технології, які були використані для виготовлення та термічної обробки експериментальних зразків.

Таблиця 5.6 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Технологія магнетронного осадження	Технологія існує	Доступна
Технології відпалу	Технологія існує	Доступна

Як видно з табл. 5.6 запропонований проект можливо технологічно реалізувати, адже об'єкт даного дослідження (нанорозмірні плівкові композиції Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>ep</sub>/Si(001)) є лише малою частиною інтегральної мікросхеми.

В таблиці 5.7 наведено попередню характеристику потенційного ринку стартап-проекту.

Таблиця 5.7 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	2	3
1	Кількість головних виробників, од	Виробництвом інтегральних схем зараз займаються компанії: 1) Asus; 2) MSI; 3) Gigabyte
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од, 2019 рік	70 млн. од. (всі виробники)
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	В 2020 році випуск материнських плат зросте до 72 млн. штук.
4	Наявність обмежень для входу	Відсутні
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Стандарт FIPS 140-2, ISO 40001, ISO 40002, ISO 13485
6	Середня норма рентабельності в галузі	> 1

У табл. 5.8 наведено потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та сформований орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи.

Таблиця 5.8 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Швидкість обробки інформації Збільшення експлуатації плівкових інтегральних мікросхем, їх надійності та стабільності роботи	Компанії які виготовляють материнські плати: 1) Asus; 2) MSI; 3) Gigabyte	Стандарти, Технічні регламенти, Специфікації, Обсяги закупок, Умови експлуатації	Висока щільність запису, низька собівартість, висока надійність. Збільшення експлуатації плівкових інтегральних мікросхем, їх надійності та стабільності роботи

Попередня оцінка ринку, проведена в таблиці 5.7, дозволяє зробити висновок, що входження на ринок з даним стартап-проектом цілком можливе, адже споживчий ринок вже повністю переорієнтувався на інтегральні мікросхеми. Виробники інтегральних мікросхем давно зрозуміли цю тенденцію і також представляють свої прототипи нових пристроїв.

Після визначення потенційних груп клієнтів проведено аналіз ринкового середовища (табл. 5.9 – 5.10): розроблені таблиці факторів загроз та можливостей реалізації проекту.



Таблиця 5.9 – Фактори загроз стартап-проекту

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Нестабільність політичної та економічної ситуації	Зменшення попиту та інвестування	Приймання участі у програмах (локальних та міжнародних) для залучення додаткових інвестицій.
		Зменшення кількості енергетичних ресурсів, ріст цін на вихідні матеріали	Перехід на інші види джерел енергії, залучення додаткових інвестицій.

Таблиця 5.10 – Фактори можливостей стартап-проекту

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	2	3	4
1	Зменшення собівартості товару	Зменшення витратних матеріалів	Збільшення обсягу виробництва

В таблиці 5.11 представлено SWOT- аналіз сильних та слабких сторін, а також можливостей та загроз стартап-проекту.

Дослідження плівкових композицій на основі системи Ni(Pt)Si досі триває, тому оцінити ринкову спроможність та створити маркетингову модель товару неможливо. В науково-дослідній роботі досліджено: Термічна стабільність NiSi у плівках Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>ep</sub>/Si(001) при відпадах. Так як дані плівкові композиції все ще досліджуються, вони є лише перспективними для використання в якості елемента інтегральної мікросхеми.

Таблиця 5.11 – SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: - Для впровадження послуги потрібно відносно мало затрат; - збільшення надійності .	Слабкі сторони: - Наявність на ринку компаній, які мають своїх клієнтів, і, відповідно, добру репутацію.; - необхідність проведення подальших досліджень та створення прототипу. -
Можливості: - можливість співпраці з компаніями інтегральних мікросхем.	Загрози: - технологічна складність реалізації термічної обробки в атмосфері азоту в промислових масштабах; - зменшення попиту на інтегральних мікросхем.

### 5.10 Висновки до розділу 5

Проведено оцінку ринкових можливостей стартап-проекту «розробка плівкового матеріалу з високими електропровідними властивостями, що може бути використаний в якості елемента інтегральної мікросхеми. Впровадження даного проекту на світовий ринок є перспективним тому, що підвищення термічної стабільності дає змогу підвищити надійність створення інтегральних мікросхем. Для проведення повної оцінки ринкових спроможностей даного проекту необхідно проведення подальших досліджень.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що формування силіцидних фаз в плівках Ni/Pt(6 нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) при відпалах у вакуумі і азоті відрізняється від діаграм фазових рівноваг для масивного стану та відбувається в других температурних інтервалах.

2. Встановлено, що додавання платини зменшує рівень стискаючих механічних напружень у плівці нікелю, що призводить до підвищення температури формування моносиліциду нікелю при подальших відпалах у вакуумі та азоті.

3. Показано, що у плівках Ni/Pt(6нм)/Si<sub>еп</sub>/Si(001) після відпалу в азоті при 770 К формується потрібний силіцид Ni(Pt)Si, який термічно стабільний до температури 1120 К.

4. Встановлено, що формування потрібної сполуки при відпалі у вакуумі відбувається при вищій температурі (870 К), ніж при відпалі в азоті. Силіцид Ni(Pt)Si залишається стабільним до температури 1170 К, що на 50 К вище, ніж при відпалі в азоті та на 100 К вище, ніж в плівковій композиції Ni(30нм)/Si(001). Це підтверджується низькими значеннями електроопору.

5. Мікроклімат, освітлення, організація робочого місця в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм. А рівень шуму не перевищує допустимих норм.

6. Проведено оцінку ринкових можливостей стартап-проекту «розробка плівкового матеріалу з високими електропровідними властивостями, що може бути використаний в якості елемента інтегральної мікросхеми. Впровадження даного проекту на світовий ринок є перспективним тому, що підвищення термічної стабільності дає змогу підвищити надійність створення інтегральних мікросхем. Для проведення повної оцінки ринкових спроможностей даного проекту необхідно проведення подальших досліджень.

## CONCLUSIONS

1. It is established that the formation of silicide phases in Ni/Pt(6 nm)/Si<sub>ep</sub>/Si(001) films during annealing in vacuum and nitrogen differs from the phase equilibrium diagrams for the massive state and occurs in the different temperature intervals.

2. It is found that the addition of platinum reduces the level of compressive mechanical stresses in the nickel film, which leads to an increase in the temperature of the formation of nickel monosilicide during further annealing in vacuum and nitrogen.

3. It is shown that in the Ni/Pt (6 nm)/Si<sub>ep</sub>/Si(001) films, after annealing in nitrogen at 770 K, a triple Ni(Pt)Si silicide is formed, which is thermally stable up to 1120 K.

4. It is found that the formation of a triple compound upon annealing in vacuum occurs at a higher temperature (970 K) at when annealing in nitrogen. During annealing in vacuum, the silicide Ni(Pt)Si remains stable to a temperature of 1170 K, which is 50 K higher than the annealing in nitrogen and 100 K higher than in the Ni(30 nm)/Si(001) film composition. This is confirmed by low values of electrical resistance.

5. Microclimate, lighting, organization of workplace in the laboratory meet the requirements of sanitary standards. And the noise level does not exceed the permissible norms.

6. The market opportunities of the startup project «development of film material with high conductive properties» that can be used as an element of an integrated chip are evaluated. The introduction of this project into the world market is promising because the improvement of thermal stability makes it possible to increase the reliability of integrated circuits creation.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции : пер. с англ. / Дж. Поут и др. – Москва: Мир, 1982. – 576 с.
2. Arunkumar P. Thin Film: Deposition, Growth Aspects and Characterization / P. Arunkumar, Sushil Kumar Kuanr, and K. Suresh Babu. // Springer, Cham. – 2015. – P .1–49.
3. Enhancing silicide formation in Ni/Si(111) by Ag-Si particles at the interface / [C. H. Chang, P. C. Jiang, H. L. Hsiao and all.]. // Scientific Reports. – 2019. – №9.
4. Крушневич С. В недрах мікросхем // Мой комп'ютер. –2002.-№1. – С. 223-224.
5. Маллер Р. Элементы интегральных схем / Р. Маллер, Т. Кеймнис // М.: Мир, 1989. – 630 с.
6. Гольдаде В. А. Методы получение тонких пленок / В.А. Гольдаде, Н .Н. Федосенко // Гомель: ГГУ им.Ф.Скорины. – 2015. – 1-41 с.
7. Герасименко Н.Н. Кремний – материал наноэлектроники / Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко. – М.: Техносфера, – 2007. – 352 с.
8. Borisenko V.E. Semoconducting Silicides: Basics, Formation, Properties / V. E. Borisenko // Springer Science & Business Media, – 2013. – 348.
9. Чистяков Ю. Д. Введение в процессы интегральных микро- и нанотехнологий / Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 392 с.
10. Дубровский. В. Г Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения / В. Г. Дубровский, Г. Э. Цырлин, В. М. Устинов // Semiconductors. – №. 12. – 2009. – С. 1585-1629.
11. Potential of zinc oxide nanowhiskers as antireflection coating in crystalline silicon solar cell for cost effectiveness / [J. R. Sharma, P. Banerjee, S. Mitra та ін.]. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – С. Pages 11017–11026.

12. Технология тонких пленок. Справочник под ред. А.Майсела, Р. Гленга. пер. с англ. под ред. Елинсона М. И., Смолко Г.Г. – М.: Советское радио, 1977. – 664 с.
13. LaPierre R. R. III-V nanowire photovoltaics: Review of design for high efficiency / R. R. LaPierre, A. C. E. Chia, S. J. Gibson. – *Physica Status Solidi*. – 2013. – P. 815-830.
14. Davami K. Nanowires in Thermoelectric Devices / K. Davami, J.-S. Lee, M. Meyyappan – *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. – 2011. – Vol.12, No.6. – P. 227-233.
15. Xu S. Piezoelectric-nanowire-enabled power source for driving wireless microelectronics / S. Xu, B. J. Hansen, Z. L. Wang. – *Nature communications*. 2010.
16. Кондратюк А.В. Анализ особенностей типовых конструкций полевых транзисторов с изолированным затвором / А.В. Кондратюк // Молодой ученый. – 2016. – №23. – С.59-66.
17. Enhancing silicide formation in Ni/Si(111) by Ag-Si particles at the interface / [C. H. Chang, P. C. Jiang, Y. T. Chow та ін.]. // *Scientific Reports*. – 2019.
18. Well-aligned NiSi/Si heterostructured nanowire arrays as field emitters / [S. Lv, Z. Li, Z. Zhang та ін.]. // *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*. – 2015. – C. 02B101.
19. Controlled Formation of Radial Core-Shell Si/Metal Silicide Crystalline Heterostructures / [A. Kosloff, E. Granot, Z. Barkay та ін.]. // *Nano Letters*. – 2018. – C. Pages 70-80.
20. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 2 т. Т 1 / Ю.В. Левинский // М.: Металлургия. – 400 с.
21. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
22. Маллер Р. Элементы интегральных схем / Р. Маллер, Т. Кеймнис. – М.: Мир, 1989. – 630 с.

23. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления / М. М. Никитин. – М.: Металлургия, 1992. – 112 с.
24. Миркин Л.И Рентгеноструктурный анализ/ Л.И Миркин // М.: Наука, 1981. – 862 с.
25. Черепин В. Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В. Т. Черепин, М. А. Васильев. – М: Мир, 1979. – 301 с.
26. Введение в физику поверхности: Пер. с англ. / Оура Кендзио, Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. – М. Наука, 2006. – 490 с.
27. Голубев А. В. Хімія / А. В. Голубев, В. І. Лисін, І. В. Коваленко, 2013. – 578 с.
28. Коман Б.П. Физика твердого тела / Б.П.Коман, В.Н.Юзевич // том 54, выпуск 7, 2012.
29. Батурич В. А. Экспериментальная установка для анализа вторичных нейтральных частиц / В. А. Батурич, С. А. Еремич, С. А. Пустовойтов // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – №4. – С. 255 – 259.
30. Vad Kálmán Secondary neutral mass spectrometry-a powerful technique for quantitative elemental and depth profiling analyses of nanostructures / K. Vad, A. Csík, G. Langer. // Hungarian Academy of Science. – 2009. – №4. – С. 13–16.
31. Фельдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер; пер. с англ. В. А. Аркадьев. – М.: Мир, 1989. – 341 с.
32. Хунгер Т. Избранные методы исследования в металловедении / Т. Хунгер. – М.: Металлургия, 1985. – 416 с.
33. ДСан ПіН 3.32 -007 – 98 – Будівельні норми і правила
34. Желібо Є.П. Безпека життєдіяльності: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів освіти України I-IV рівнів акредитації. / Є.П.Желібо, Н.М.Заверуха, В.В.Зацарний // Київ: «Каравела». – 2001. – 320 с.
35. ГОСТ 12.1.005-88 – Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони.
36. ДБН В.2.5-28 2006 – норми природного і штучного освітлення

37. ДСН 3.3.6.037-99 – Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

38. НРБУ-97 – Норми радіаційної безпеки України. Розробник: Міністерство охорони здоров'я України, Комітет з питань гігієнічного регламентування, Національна комісія з радіаційного захисту населення України. Затверджено: Міністерство охорони здоров'я України, наказ від 14.07.1997 р. № 208. Введені в дію Постановою Головного державного санітарного лікаря України Першого заступника міністра охорони здоров'я України від 01.12.1997 р. № 62 з доповненням: ДГН 6.6.1- 6.5.061-2000 Радіаційний захист від джерел потенційного опромінення (НРБУ-97/Д-2000).

39. ДСанПІН 3.3.2.007-98 Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин.

40. ПУЕ-2017. Правила улаштування електроустановок.

41. Вплив – електричний струм: [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://techtrend.com.ua/index.php?newsid=17534>. Дата доступу: 8.11.2019. – Назва з екрану.

42. ДСТУ Б В.1.1-36:2016 – Визначення категорії приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною безпекою.

43. НАПБ Б.07.005-86 – Нормы определения категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.

44. Розділ з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях у магістерських дисертаціях: Рекомендації до виконання [Електронний ресурс], навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: О. Г. Левченко. – Електронні текстові дані (1 файл: 326 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 24 с.



## ДОДАТОК А

Визначення зміну ентальпії та ентропії Si при 1120 К та 1170 К

$$\Delta H_{298}^T(Si) = H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p \cdot dT \quad [25]$$

$$\Delta S_{298}^T(Si) = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad [25]$$

$$C_p(Si) = 23,85 + 4,27 \cdot 10^{-3} T - 4,43 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$H_{298}^{\circ}(Si) = 0$$

$$S_{298}^{\circ}(Si) = 18,72 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$H_{298}^{\circ}(Si) = 0$$

$$\Delta H_{298}^T(Si) = H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T 23,85 \cdot dT + \int_{298}^T 4,27 \cdot 10^{-3} T dT + \int_{298}^T (-4,43 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{1120} = 0 + 23,85 \cdot (1120 - 298) + 4,27 \cdot 10^{-3} \frac{(1120^2 - 298^2)}{2} + 4,43 \cdot 10^{-5} (1120^{-1} - 298^{-1})$$

$$\Delta H_{1120} = 0 + 19604,7 + 2488,6 - 1092,9 = 21000,4 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta H_{1170} = 0 + 23,85 \cdot (1170 - 298) + 4,27 \cdot 10^{-3} \frac{(1170^2 - 298^2)}{2} + 4,43 \cdot 10^{-5} (1170^{-1} - 298^{-1})$$

$$\Delta H_{1170} = 0 + 20797,2 + 2733 - 1107,9 = 22422,3 \text{ Дж / моль}$$

Визначення зміну ентропії Si при 1120 К та 1170 К

$$\Delta S_{298}^T(Si) = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T 23,85 \cdot d \ln T + \int_{298}^T 4,27 \cdot 10^{-3} dT + \int_{298}^T (-4,43 \cdot 10^{-5} T^{-3}) dT$$

$$\Delta S_{298}^{1120}(Si) = 18,72 + 23,85 \cdot (\ln 1120 - \ln 298) + 4,27 \cdot 10^{-3} (1120 - 298) + 0,5 \cdot 4,43 \cdot 10^{-5} \cdot (1120^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta S_{298}^{1120}(Si) = 18,72 + 31,57 + 3,51 - 2,32 = 51,48 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta G_{1120}^0(Si) = \Delta H_{1120}^0 - T \cdot \Delta S_{1120}^0 = 21000,4 - 1120 \cdot 51,48 = -36657,2 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta S_{298}^{1170}(Si) = 18,72 + 23,85 \cdot (\ln 1170 - \ln 298) + 4,27 \cdot 10^{-3} (1170 - 298) + 0,5 \cdot 4,43 \cdot 10^{-5} \cdot (1170^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta S_{298}^{1170}(\text{Si}) = 18,72 + 32,63 + 3,72 - 2,33 = 52,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{1170}^0(\text{Si}) = \Delta H_{1170}^0 - T \cdot \Delta S_{1170}^0 = 224223 - 1170 \cdot 52,74 = -392835 \text{ Дж/моль}$$

Визначення зміну ентальпії та ентропії NiSi при 1120 К та 1170 К.

У температурному інтервалі (298-1265) К молярна теплоємність фази NiSi :

$$C_p(\text{NiSi}) = 48,74 + 6,11 \cdot 10^{-3} T - 6,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$H_{298}^0(\text{NiSi}) = -20,5 \pm 2,0 \text{ ккал/моль} = -85,772 \text{ кДж/моль}$$

$$S_{298}^0(\text{NiSi}) = 47,58 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta H_{298}^T(\text{NiSi}) = H_{298}^0 + \int_{298}^T 48,74 dT + \int_{298}^T 6,11 \cdot 10^{-3} T dT + \int_{298}^T (-6,53 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{1120}(\text{NiSi}) = -85772 + 48,74 \cdot (1120 - 298) + 6,11 \cdot 10^{-3} \frac{(1120^2 - 298^2)}{2} + 6,53 \cdot 10^5 (1120^{-1} - 298^{-1})$$

$$\Delta H_{1120}(\text{NiSi}) = -85772 + 40064,28 + 4103,49 - 1608,4 = -43212,63 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^{1120}(\text{NiSi}) = S_{298}^0(\text{NiSi}) + 48,74 \cdot (\ln 1120 - \ln 298) + 6,11 \cdot 10^{-3} (1120 - 298) + 0,5 \cdot 6,53 \cdot 10^5 \cdot (1120^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta S_{298}^{1120}(\text{NiSi}) = 47,58 + 64,54 + 5,02 - 3,42 = 113,72 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_{1120}^0(\text{NiSi}) = -43212,63 - 1120 \cdot 113,72 = -170509,03 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{1170}(\text{NiSi}) = -85772 + 48,74 \cdot (1170 - 298) + 6,11 \cdot 10^{-3} \frac{(1170^2 - 298^2)}{2} + 6,53 \cdot 10^5 (1170^{-1} - 298^{-1})$$

$$\Delta H_{1170}(\text{NiSi}) = -85772 + 42501,28 + 3910,69 - 1633,2 = -40993,2 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^{1170}(\text{NiSi}) = S_{298}^0(\text{NiSi}) + 48,74 \cdot (\ln 1170 - \ln 298) + 6,11 \cdot 10^{-3} (1170 - 298) + 0,5 \cdot 6,53 \cdot 10^5 \cdot (1170^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta S_{298}^{1170}(\text{NiSi}) = 47,58 + 66,53 + 5,33 - 3,44 = 116 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_{1170}^0(\text{NiSi}) = -40993,2 - 1170 \cdot 116 = -176713,2 \text{ Дж/моль}$$

Перерахунок зі складу  $\text{Ni}_{0,35}\text{Si}_{0,65}$  на склад  $\text{NiSi}_2$

$$C_p(\text{NiSi}_2) = 75,12 + 11,04 \cdot 10^{-3} T - 10,83 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_{298}^0 (NiSi_2) = -20,85 \pm 2,0_{\text{ккал/моль}} = -87,24 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^T (NiSi_2) = H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T 75,12 dT + \int_{298}^T 11,04 \cdot 10^{-3} T dT + \int_{298}^T (-10,83 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{298}^{1120} (NiSi_2) = -87240 + 75,12 \cdot (1120 - 298) + 11,04 \cdot 10^{-3} \frac{(1120^2 - 298^2)}{2} +$$

$$+ 10,83 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{1120} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_{298}^{1170} (NiSi_2) = -87240 + 75,12 \cdot (1170 - 298) + 11,04 \cdot 10^{-3} \frac{(1170^2 - 298^2)}{2} +$$

$$+ 10,83 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{1170} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_{1170} (NiSi_2) = -87240 + 65504,6 + 7066,1 - 2708,6 = -17377,9 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{1120} (NiSi_2) = -87240 + 61748,64 + 6434,09 - 2667,26 = -21724,53 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^T (NiSi_2) = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T 75,12 d \ln T + \int_{298}^T 11,04 \cdot 10^{-3} dT + \int_{298}^T (-10,83 \cdot 10^5 T^{-3}) dT$$

$$S_{298}^0 (NiSi_2) = 65 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} = 15,54 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta S_{298}^{1120} (NiSi_2) = S_{298}^0 (NiSi_2) + 75,12 \cdot (\ln 1120 - \ln 298) + 11,04 \cdot 10^{-3} (1120 - 298) +$$

$$+ 0,5 \cdot 10,83 \cdot 10^5 \cdot (1120^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta S_{298}^{1120} (NiSi_2) = 65 + 99,46 + 9,075 - 5,665 = 167,87 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{1120}^0 (NiSi_2) = \Delta H_{1120}^0 - 1120 \cdot \Delta S_{1120}^0 = -21724,53 - 1120 \cdot 167,87 =$$

$$= -20973813 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta S_{298}^{1170} (NiSi_2) = S_{298}^0 (NiSi_2) + 75,12 \cdot (\ln 1170 - \ln 298) + 11,04 \cdot 10^{-3} (1170 - 298) +$$

$$+ 0,5 \cdot 10,83 \cdot 10^5 \cdot (1170^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta S_{298}^{1170} (NiSi_2) = 65 + 102,76 + 9,63 - 5,7 = 171,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{1170}^0 (NiSi_2) = \Delta H_{1170}^0 - 1170 \cdot \Delta S_{1170}^0 = -17377,9 - 1170 \cdot 171,7 =$$

$$= -218277 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta S_{298}^{1120} (NiSi_2) = S_{298}^0 (NiSi_2) + 75,12 \cdot (\ln 1120 - \ln 298) + 11,04 \cdot 10^{-3} (1120 - 298) +$$

$$+ 0,5 \cdot 10,83 \cdot 10^5 \cdot (1120^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta S_{298}^{1120}(\text{NiSi}_2) = 65 + 99,46 + 9,075 - 5,665 = 167,87 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1120}^0(\text{NiSi}_2) &= \Delta H_{1120}^0 - 1120 \cdot \Delta S_{1120}^0 = -21724,53 - 1120 \cdot 167,87 = \\ &= -20973813 \text{ Дж} / \text{моль} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{1073}^0(\text{NiSi}_2) = -214450 \text{ Дж/моль}.$$